



**JAPANESE PATENT OFFICE**

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06173652 A**

(43) Date of publication of application: **21.06.94**

(51) Int. Cl.

F01N 3/08  
F01N 3/10  
F01N 3/24

(21) Application number: **04324279**

(22) Date of filing: 03.12.92

(71) Applicant: **TOYOTA MOTOR CORP**

(72) Inventor: **TAKESHIMA SHINICHI**  
**SETO SATOMI**  
**TANAKA TOSHIAKI**  
**IGUCHI SATORU**

**(54) EXHAUST EMISSION CONTROL DEVICE FOR  
INTERNAL COMBUSTION ENGINE**

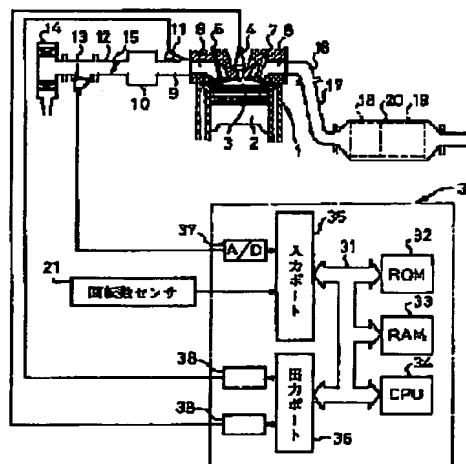
**(57) Abstract**

**PURPOSE:** To prevent damage of  $\text{NO}_x$  absorbent caused by sulfur by absorbing  $\text{SO}_x$  in  $\text{SO}_x$  absorbent and absorbing only  $\text{NO}_x$  in  $\text{NO}_x$  absorbent when lean air-fuel mixture is burnt, and releasing the  $\text{SO}_x$  and the  $\text{NO}_x$  respectively from the  $\text{SO}_x$  absorbent and the  $\text{NO}_x$  absorbent when oxygen concentration in exhaust gas is lowered.

CONSTITUTION: A casing 20 housing SO<sub>x</sub> absorbent 18 and NO<sub>x</sub> absorbent 19 is connected to an exhaust gas pipe 17. A spark plug 4 and a fuel injection valve 11 are controlled by an electronic control unit 30. The NO<sub>x</sub> absorbent 19 absorbs NO<sub>x</sub> when an air-fuel ratio of inflow exhaust gas is lean, and releases the absorbed NO<sub>x</sub> when oxygen concentration is lowered. The SO<sub>x</sub> absorbent 18 absorbs SO<sub>x</sub> when an air-fuel ratio of the exhaust gas is lean, and protects the NO<sub>x</sub> absorbent arranged downstream from the SO<sub>x</sub>, and releases the SO<sub>x</sub> when the oxygen concentration is lowered. When the air-fuel ratio of the exhaust gas becomes rich, The SO<sub>x</sub> and the NO<sub>x</sub> are released respectively from the SO<sub>x</sub> absorbent 18 and the

NO<sub>x</sub> absorbent 19. In this way, the NO<sub>x</sub> absorbent can be protected from sulfur.

**COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio**



(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-173652

(43)公開日 平成6年(1994)6月21日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
F 0 1 N 3/08	Z A B A			
3/10	Z A B A			
3/24	Z A B E			
	R			

審査請求 未請求 請求項の数1(全10頁)

(21)出願番号 特願平4-324279

(22)出願日 平成4年(1992)12月3日

(71)出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72)発明者 竹島 伸一

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 瀬戸 里美

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 田中 俊明

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(74)代理人 弁理士 青木 朗 (外4名)

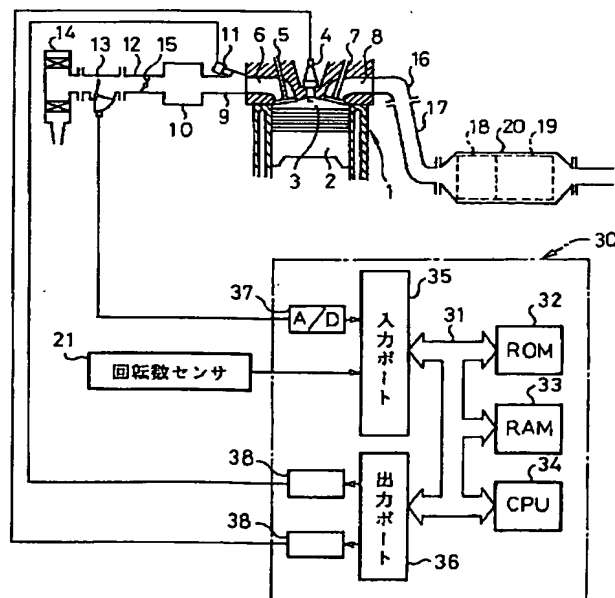
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 内燃機関の排気浄化装置

(57)【要約】

【目的】 NO<sub>x</sub> 吸収剤のイオウ被害を防止する。

【構成】 流入する排気ガスの空燃比がリーンであるときにNO<sub>x</sub>を吸収し、流入する排気ガス中の酸素濃度を低下させると吸収したNO<sub>x</sub>を放出するNO<sub>x</sub>吸収剤19を機関排気通路内に配置する。流入する排気ガスの空燃比がリーンであるときにSO<sub>x</sub>を吸収し、流入する排気ガス中の酸素濃度を低下させると吸収したSO<sub>x</sub>を放出するSO<sub>x</sub>吸収剤18をNO<sub>x</sub>吸収剤19上流の機関排気通路内に配置する。リーン混合気が燃焼せしめられたときにSO<sub>x</sub>をSO<sub>x</sub>吸収剤18に吸収すると共にNO<sub>x</sub>をNO<sub>x</sub>吸収剤19に吸収し、混合気がリーンからリッチに切換えられたときにSO<sub>x</sub>吸収剤18からSO<sub>x</sub>が放出され、NO<sub>x</sub>吸収剤19からNO<sub>x</sub>が放出される。



16…排気マニホールド  
18…SO<sub>x</sub>吸収剤  
19…NO<sub>x</sub>吸収剤

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 流入する排気ガスの空燃比がリーンであるときに $\text{NO}_x$ を吸収し、流入する排気ガス中の酸素濃度を低下させると吸収した $\text{NO}_x$ を放出する $\text{NO}_x$ 吸収剤を機関排気通路内に配置すると共に、流入する排気ガスの空燃比がリーンであるときに $\text{SO}_x$ を吸収し、流入する排気ガス中の酸素濃度を低下させると吸収した $\text{SO}_x$ を放出する $\text{SO}_x$ 吸収剤を $\text{NO}_x$ 吸収剤上流の機関排気通路内に配置し、リーン混合気が燃焼せしめられたときに機関排気通路内に排出される排気ガス中の $\text{SO}_x$ を $\text{SO}_x$ 吸収剤に吸収すると共に排気ガス中の $\text{NO}_x$ を $\text{NO}_x$ 吸収剤に吸収し、 $\text{SO}_x$ 吸収剤および $\text{NO}_x$ 吸収剤に流入する排気ガス中の酸素濃度が低下せしめられたときに $\text{SO}_x$ 吸収剤から $\text{SO}_x$ を放出すると共に $\text{NO}_x$ 吸収剤から $\text{NO}_x$ を放出する内燃機関の排気浄化装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は内燃機関の排気浄化装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】リーン混合気を燃焼せしめるようにした内燃機関において、流入排気ガスの空燃比がリーンのときには $\text{NO}_x$ を吸収し、流入排気ガス中の酸素濃度が低下すると吸収した $\text{NO}_x$ を放出する $\text{NO}_x$ 吸収剤を機関排気通路内に配置し、リーン混合気を燃焼せしめた際に発生する $\text{NO}_x$ を $\text{NO}_x$ 吸収剤により吸収し、 $\text{NO}_x$ 吸収剤の $\text{NO}_x$ 吸収能力が飽和する前に $\text{NO}_x$ 吸収剤への流入排気ガスの空燃比を一時的にリッチにして $\text{NO}_x$ 吸収剤から $\text{NO}_x$ を放出させると共に放出された $\text{NO}_x$ を還元するようにした内燃機関が本出願人により既に提案されている。

【0003】ところが燃料および機関の潤滑油内にはイオウが含まれているので排気ガス中には $\text{SO}_x$ が含まれており、従ってこの内燃機関ではこの $\text{SO}_x$ も $\text{NO}_x$ と共に $\text{NO}_x$ 吸収剤に吸収される。しかしながらこの $\text{SO}_x$ は $\text{NO}_x$ 吸収剤への流入排気ガスの空燃比をリッチにしても $\text{NO}_x$ 吸収剤から放出されず、従って $\text{NO}_x$ 吸収剤内の $\text{SO}_x$ の量は次第に増大することになる。ところが $\text{NO}_x$ 吸収剤内の $\text{SO}_x$ の量が増大すると $\text{NO}_x$ 吸収剤が吸収しうる $\text{NO}_x$ の量が次第に低下し、ついには $\text{NO}_x$ 吸収剤が $\text{NO}_x$ をほとんど吸収できなくなってしまう。そこで $\text{NO}_x$ 吸収剤上流の機関排気通路内にイオウ捕獲装置を設け、このイオウ捕獲装置によって排気ガス中に含まれる $\text{SO}_x$ を捕獲するようにした内燃機関が本出願人により既に提案されている（特願平4-208090号参照）。この内燃機関では機関から排出された $\text{SO}_x$ がイオウ捕獲装置により捕獲されるので $\text{NO}_x$ 吸収剤には $\text{NO}_x$ のみが吸収されることになる。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながらこの内燃

機関ではイオウ捕獲装置により捕獲された $\text{SO}_x$ はイオウ捕獲装置に流入する排気ガスの空燃比をリッチにしてもイオウ捕獲装置から放出されることなくイオウ捕獲装置内に捕獲され続ける。従ってイオウ捕獲装置による $\text{SO}_x$ 捕獲量は次第に増大し、イオウ捕獲装置の $\text{SO}_x$ 捕獲能力が飽和すると $\text{SO}_x$ がイオウ捕獲装置を素通りしてしまうために $\text{SO}_x$ が $\text{NO}_x$ 吸収剤に吸収されて $\text{NO}_x$ 吸収剤内に次第に蓄積するという問題が生ずる。

## 【0005】

- 10 【課題を解決するための手段】本発明によれば上記問題点を解決するために、流入する排気ガスの空燃比がリーンであるときに $\text{NO}_x$ を吸収し、流入する排気ガス中の酸素濃度を低下させると吸収した $\text{NO}_x$ を放出する $\text{NO}_x$ 吸収剤を機関排気通路内に配置すると共に、流入する排気ガスの空燃比がリーンであるときに $\text{SO}_x$ を吸収し、流入する排気ガス中の酸素濃度を低下させると吸収した $\text{SO}_x$ を放出する $\text{SO}_x$ 吸収剤を $\text{NO}_x$ 吸収剤上流の機関排気通路内に配置し、リーン混合気が燃焼せしめられたときに機関排気通路内に排出される排気ガス中の $\text{SO}_x$ を $\text{SO}_x$ 吸収剤に吸収すると共に排気ガス中の $\text{NO}_x$ を $\text{NO}_x$ 吸収剤に吸収し、 $\text{SO}_x$ 吸収剤および $\text{NO}_x$ 吸収剤に流入する排気ガス中の酸素濃度が低下せしめられたときに $\text{SO}_x$ 吸収剤から $\text{SO}_x$ を放出すると共に $\text{NO}_x$ 吸収剤から $\text{NO}_x$ を放出するようにしている。

## 【0006】

- 30 【作用】リーン混合気が燃焼せしめられたときには排気ガス中の $\text{SO}_x$ が $\text{SO}_x$ 吸収剤に吸収されるので $\text{SO}_x$ 吸収剤の下流に配置された $\text{NO}_x$ 吸収剤には $\text{NO}_x$ のみが吸収される。一方、 $\text{SO}_x$ 吸収剤および $\text{NO}_x$ 吸収剤に流入する排気ガス中の酸素濃度が低下せしめられると $\text{SO}_x$ 吸収剤から $\text{SO}_x$ が放出され、 $\text{NO}_x$ 吸収剤から $\text{NO}_x$ が放出される。

## 【0007】

- 40 【実施例】図1は本発明をガソリン機関に適用した場合を示している。図1を参照すると、1は機関本体、2はピストン、3は燃焼室、4は点火栓、5は吸気弁、6は吸気ポート、7は排気弁、8は排気ポートを夫々示す。吸気ポート6は対応する枝管9を介してサージタンク10に連結され、各枝管9には夫々吸気ポート6内に向けて燃料を噴射する燃料噴射弁11が取付けられる。サージタンク10は吸気ダクト12およびエアフローメータ13を介してエアクリーナ14に連結され、吸気ダクト12内にはスロットル弁15が配置される。一方、排気ポート8は排気マニホールド16および排気管17を介して $\text{SO}_x$ 吸収剤18および $\text{NO}_x$ 吸収剤19を内蔵したケーシング20に接続される。 $\text{SO}_x$ 吸収剤18は $\text{NO}_x$ 吸収剤19の上流に配置されており、図1に示す実施例では $\text{SO}_x$ 吸収剤18および $\text{NO}_x$ 吸収剤19が例えばアルミナからなる一つのモノリス型担体を用いて一体的に形成されている。

【0008】電子制御ユニット30はデジタルコンピュータからなり、双方向性バス31によって相互に接続されたROM（リードオンリメモリ）32、RAM（ランダムアクセスメモリ）33、CPU（マイクロプロセッサ）34、入力ポート35および出力ポート36を具備する。エアフローメータ13は吸入空気量に比例した出力電圧を発生し、この出力電圧がAD変換器37を介して入力ポート35に入力される。また、入力ポート35には機関回転数を表す出力パルスが発生する回転数センサ21が接続される。一方、出力ポート36は対応する駆動回路38を介して夫々点火栓4および燃料噴射弁11に接続される。

【0009】図1に示す内燃機関では例えば次式に基いて燃料噴射時間TAUが算出される。

$$TAU = TP \cdot K$$

ここでTPは基本燃料噴射時間を示しており、Kは補正係数を示している。基本燃料噴射時間TPは機関シリンダ内に供給される混合気の空燃比を理論空燃比とするのに必要な燃料噴射時間を示している。この基本燃料噴射時間TPは予め実験により求められ、機関負荷Q/N

（吸入空気量Q/機関回転数N）および機関回転数Nの関数として図2に示すようなマップの形で予めROM32内に記憶されている。補正係数Kは機関シリンダ内に供給される混合気の空燃比を制御するための係数であってK=1.0であれば機関シリンダ内に供給される混合気は理論空燃比となる。これに対してK<1.0になれば機関シリンダ内に供給される混合気の空燃比は理論空燃比よりも大きくなり、即ちリーンとなり、K>1.0になれば機関シリンダ内に供給される混合気の空燃比は理論空燃比よりも小さくなる、即ちリッチとなる。

【0010】この補正係数Kは機関の運転状態に応じて制御され、図3はこの補正係数Kの制御の一実施例を示している。図3に示す実施例では暖機運転中は機関冷却水温が高くなるにつれて補正係数Kが徐々に低下せしめられ、暖機が完了すると補正係数Kは1.0よりも小さい一定値に、即ち機関シリンダ内に供給される混合気の空燃比がリーンに維持される。次いで加速運転が行われれば補正係数Kは例えば1.0とされ、即ち機関シリンダ内に供給される混合気の空燃比は理論空燃比とされ、全負荷運転が行われれば補正係数Kは1.0よりも大きくされる、即ち機関シリンダ内に供給される混合気の空燃比はリッチにされる。図3からわかるように図3に示される実施例では暖機運転時、加速運転時および全負荷運転時を除けば機関シリンダ内に供給される混合気の空燃比は一定のリーン空燃比に維持されており、従って大部分の機関運転領域においてリーン混合気が燃焼せしめられることになる。

【0011】図4は燃焼室3から排出される排気ガス中の代表的な成分の濃度を概略的に示している。図4からわかるように燃焼室3から排出される排気ガス中の未然

HC、COの濃度は燃焼室3内に供給される混合気の空燃比がリッチになるほど増大し、燃焼室3から排出される排気ガス中の酸素O<sub>2</sub>の濃度は燃焼室3内に供給される混合気の空燃比がリーンになるほど増大する。

【0012】ケーシング20内に収容されているNO<sub>x</sub>吸収剤19は例えばアルミナを担体とし、この担体上に例えばカリウムK、ナトリウムNa、セシウムCsのようなアルカリ金属、バリウムBa、カルシウムCaのようなアルカリ土類、ランタンLa、イットリウムYのような希土類から選ばれた少くとも一つと、白金Ptのような貴金属とが担持されている。なお、このNO<sub>x</sub>吸収剤19にはリチウムLiを添加することが好ましい。機関吸気通路およびNO<sub>x</sub>吸収剤19上流の排気通路内に供給された空気および燃料（炭化水素）の比をNO<sub>x</sub>吸収剤19への流入排気ガスの空燃比と称するとこのNO<sub>x</sub>吸収剤19は流入排気ガスの空燃比がリーンのときにはNO<sub>x</sub>を吸収し、流入排気ガス中の酸素濃度が低下すると吸収したNO<sub>x</sub>を放出するNO<sub>x</sub>の吸放出作用を行う。なお、NO<sub>x</sub>吸収剤19上流の排気通路内に燃料（炭化水素）或いは空気が供給されない場合には流入排気ガスの空燃比は燃焼室3内に供給される混合気の空燃比に一致し、従ってこの場合にはNO<sub>x</sub>吸収剤19は燃焼室3内に供給される混合気の空燃比がリーンのときにはNO<sub>x</sub>を吸収し、燃焼室3内に供給される混合気中の酸素濃度が低下すると吸収したNO<sub>x</sub>を放出することになる。

【0013】上述のNO<sub>x</sub>吸収剤19を機関排気通路内に配置すればこのNO<sub>x</sub>吸収剤19は実際にNO<sub>x</sub>の吸放出作用を行うがこの吸放出作用の詳細なメカニズムについては明らかでない部分もある。しかしながらこの吸放出作用は図5に示すようなメカニズムで行われているものと考えられる。次にこのメカニズムについて担体上に白金PtおよびバリウムBaを担持させた場合を例にとって説明するが他の貴金属、アルカリ金属、アルカリ土類、希土類を用いても同様なメカニズムとなる。

【0014】即ち、流入排気ガスがかなりリーンになると流入排気ガス中の酸素濃度が大幅に増大し、図5（A）に示されるようにこれら酸素O<sub>2</sub>がO<sub>2</sub><sup>-</sup>の形で白金Ptの表面に付着する。一方、流入排気ガス中のNOは白金Ptの表面上でO<sub>2</sub><sup>-</sup>と反応し、NO<sub>2</sub>となる（2NO+O<sub>2</sub>→2NO<sub>2</sub>）。次いで生成されたNO<sub>2</sub>の一部は白金Pt上で酸化されつつ吸収剤内に吸収されて酸化バリウムBaOと結合しながら図5（A）に示されるように硝酸イオンNO<sub>3</sub><sup>-</sup>の形で吸収剤内に拡散する。このようにしてNO<sub>x</sub>がNO<sub>x</sub>吸収剤19内に吸収される。

【0015】流入排気ガス中の酸素濃度が高い限り白金Ptの表面でNO<sub>2</sub>が生成され、吸収剤のNO<sub>x</sub>吸収能力が飽和しない限りNO<sub>2</sub>が吸収剤内に吸収されて硝酸イオンNO<sub>3</sub><sup>-</sup>が生成される。これに対して流入排気ガ

ス中の酸素濃度が低下して $\text{NO}_x$ の生成量が低下すると反応が逆方向( $\text{NO}_x \rightarrow \text{NO}$ )に進み、斯くして吸収剤内の硝酸イオン $\text{NO}_3^-$ が $\text{NO}_x$ の形で吸収剤から放出される。即ち、流入排気ガス中の酸素濃度が低下すると $\text{NO}_x$ 吸収剤18から $\text{NO}_x$ が放出されることになる。図4に示されるように流入排気ガスのリーンの度合が低くなれば流入排気ガス中の酸素濃度が低下し、従って流入排気ガスのリーンの度合を低くすればたとえ流入排気ガスの空燃比がリーンであっても $\text{NO}_x$ 吸収剤19から $\text{NO}_x$ が放出されることになる。

【0016】一方、このとき燃焼室3内に供給される混合気がリッチにされて流入排気ガスの空燃比がリッチになると図4に示されるように機関からは多量の未燃 $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}$ が排出され、これら未燃 $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}$ は白金Pt上の酸素 $\text{O}_2$ と反応して酸化せしめられる。また、流入排気ガスの空燃比がリッチになると流入排気ガス中の酸素濃度が極度に低下するために吸収剤から $\text{NO}_x$ が放出され、この $\text{NO}_x$ は図5(B)に示されるように未燃 $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}$ と反応して還元せしめられる。このようにして白金Ptの表面上に $\text{NO}_x$ が存在しなくなると吸収剤から次から次へと $\text{NO}_x$ が放出される。従って流入排気ガスの空燃比をリッチにすると短時間のうちに $\text{NO}_x$ 吸収剤19から $\text{NO}_x$ が放出されることになる。

【0017】即ち、流入排気ガスの空燃比をリッチにするとまず初めに未燃 $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}$ が白金Pt上の $\text{O}_2$ とただちに反応して酸化せしめられ、ついで白金Pt上の $\text{O}_2$ が消費されてもまだ未燃 $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}$ が残っていればこの未燃 $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}$ によって吸収剤から放出された $\text{NO}_x$ および機関から排出された $\text{NO}_x$ が還元せしめられる。従って流入排気ガスの空燃比をリッチにすれば短時間のうちに $\text{NO}_x$ 吸収剤19に吸収されている $\text{NO}_x$ が放出され、しかもこの放出された $\text{NO}_x$ が還元されるために大気中に $\text{NO}_x$ が排出されるのを阻止することができることになる。また、 $\text{NO}_x$ 吸収剤19は還元触媒の機能を有しているので流入排気ガスの空燃比を理論空燃比にしても $\text{NO}_x$ 吸収剤19から放出された $\text{NO}_x$ が還元せしめられる。しかしながら流入排気ガスの空燃比を理論空燃比にした場合には $\text{NO}_x$ 吸収剤19から $\text{NO}_x$ が徐々にしか放出されないために $\text{NO}_x$ 吸収剤19に吸収されている全 $\text{NO}_x$ を放出させるには若干長い時間を要する。

【0018】ところで前述したように流入排気ガスの空燃比のリーンの度合を低くすればたとえ流入排気ガスの空燃比がリーンであっても $\text{NO}_x$ 吸収剤19から $\text{NO}_x$ が放出される。従って $\text{NO}_x$ 吸収剤19から $\text{NO}_x$ を放出させるには流入排気ガス中の酸素濃度を低下させればよいことになる。ただし、 $\text{NO}_x$ 吸収剤19から $\text{NO}_x$ が放出されても流入排気ガスの空燃比がリーンであると $\text{NO}_x$ 吸収剤19において $\text{NO}_x$ が還元されず、従ってこの場合には $\text{NO}_x$ 吸収剤19の下流に $\text{NO}_x$ を還元し

うる触媒を設けるか、或いは $\text{NO}_x$ 吸収剤19の下流に還元剤を供給する必要がある。むしろこのように $\text{NO}_x$ 吸収剤19の下流において $\text{NO}_x$ を還元することは可能であるがそれよりもむしろ $\text{NO}_x$ 吸収剤19において $\text{NO}_x$ を還元する方が好ましい。従って本発明による実施例では $\text{NO}_x$ 吸収剤19から $\text{NO}_x$ を放出すべきときには流入排気ガスの空燃比が理論空燃比或いはリッチにされ、それによって $\text{NO}_x$ 吸収剤19から放出された $\text{NO}_x$ を $\text{NO}_x$ 吸収剤19において還元するようにしている。

【0019】図3に示されるように本発明による実施例では暖機運転時および全負荷運転時には燃焼室3内に供給される混合気がリッチにされ、また加速運転時には混合気が理論空燃比とされるがそれ以外の大部分の運転領域ではリーン混合気が燃焼室3内において燃焼せしめられる。この場合、燃焼室3内において燃焼せしめられる混合気空燃比はほぼ18.0以上であって図1に示される実施例では空燃比が2.0から2.4程度のリーン混合気が燃焼せしめられる。空燃比が18.0以上になると三元触媒がたとえリーン空燃比の下で還元性を有していたとしても $\text{NO}_x$ を十分に還元することができず、従ってこのようなリーン空燃比の下で $\text{NO}_x$ を還元するために三元触媒を用いることはできない。また、空燃比が18.0以上であっても $\text{NO}_x$ を還元しうる触媒としてCu-ゼオライト触媒があるがこのCu-ゼオライト触媒は耐熱性に欠けるためにこのCu-ゼオライト触媒を用いることは実際問題として好ましくない。従って結局、空燃比が18.0以上のときに $\text{NO}_x$ を浄化するには本発明において使用されている $\text{NO}_x$ 吸収剤19を用いる以外には道がないことになる。

【0020】ところで本発明による実施例では上述したように全負荷運転時には燃焼室3内に供給される混合気がリッチとされ、また加速運転時には混合気が理論空燃比とされるので全負荷運転時および加速運転時に $\text{NO}_x$ 吸収剤19から $\text{NO}_x$ が放出されることになる。しかしながらこのような全負荷運転或いは加速運転が行われる頻度が少なければ全負荷運転時および加速運転時にのみ $\text{NO}_x$ 吸収剤19から $\text{NO}_x$ が放出されたとしてもリーン混合気が燃焼せしめられている間に $\text{NO}_x$ 吸収剤19による $\text{NO}_x$ の吸収能力が飽和してしまい、斯くして $\text{NO}_x$ 吸収剤19により $\text{NO}_x$ を吸収できなくなってしまう。従って本発明による実施例ではリーン混合気が継続して燃焼せしめられているときには図6(A)に示されるように流入排気ガスの空燃比を周期的にリッチにするか、或いは図6(B)に示されるように流入排気ガスの空燃比が周期的に理論空燃比にされる。なお、この場合、図6(C)に示されるように周期的にリーンの度合を低下させるようにしてもよいがこの場合には $\text{NO}_x$ 吸収剤19において $\text{NO}_x$ が還元されないために前述したように $\text{NO}_x$ 吸収剤19の下流において $\text{NO}_x$ を還元さ

せなければならない。

【0021】図6(A)に示すように流入排気ガスの空燃比が周期的にリッチにされる場合についてみるとリーン混合気の燃焼が行われている時間 $t_1$ に比べて流入排気ガスの空燃比がリッチにされる時間 $t_2$ は極めて短い。具体的に云うと流入排気ガスの空燃比がリッチにされる時間 $t_2$ はほぼ10秒以内であるのに対してリーン混合気の燃焼が行われている時間 $t_1$ は10数分間から1時間以上の時間となる。即ち、言い換えると $t_2$ は $t_1$ の50倍以上の長さとなる。これは図6(B)および(C)に示す場合でも同様である。

【0022】ところで排気ガス中には $\text{SO}_x$ が含まれており、 $\text{NO}_x$ 吸収剤19には $\text{NO}_x$ ばかりでなく $\text{SO}_x$ も吸収される。この $\text{NO}_x$ 吸収剤19への $\text{SO}_x$ の吸収メカニズムは $\text{NO}_x$ の吸収メカニズムと同じであると考えられる。即ち、 $\text{NO}_x$ の吸収メカニズムを説明したときと同様に担体上に白金PtおよびバリウムBaを担持させた場合を例にとって説明すると、前述したように流入排気ガスの空燃比がリーンのときには酸素 $\text{O}_2$ が $\text{O}_2^-$ の形で白金Ptの表面に付着しており、流入排気ガス中の $\text{SO}_2$ は白金Ptの表面で $\text{O}_2^-$ と反応して $\text{SO}_3$ となる。次いで生成された $\text{SO}_3$ の一部は白金Pt上で更に酸化されつつ吸収剤内に吸収されて酸化バリウム $\text{BaO}$ と結合しながら、硫酸イオン $\text{SO}_4^{2-}$ の形で吸収剤内に拡散し、安定した硫酸塩 $\text{BaSO}_4$ を生成する。

【0023】しかしながらこの硫酸塩 $\text{BaSO}_4$ は安定していて分解しずらく、流入排気ガスの空燃比をリッチにしても硫酸塩 $\text{BaSO}_4$ は分解されずにそのまま残る。従って $\text{NO}_x$ 吸収剤19内には時間が経過するにつれて硫酸塩 $\text{BaSO}_4$ が増大することになり、斯くして時間が経過するにつれて $\text{NO}_x$ 吸収剤19が吸収しうる $\text{NO}_x$ 量が低下することになる。

【0024】そこで本発明では $\text{NO}_x$ 吸収剤19に $\text{SO}_x$ が流入しないように流入する排気ガスの空燃比がリーンであるときに $\text{SO}_x$ を吸収し、流入する排気ガス中の酸素濃度を低下させると吸収した $\text{SO}_x$ を放出する $\text{SO}_x$ 吸収剤18を $\text{NO}_x$ 吸収剤19の上流に配置している。この $\text{SO}_x$ 吸収剤18は $\text{SO}_x$ 吸収剤18に流入する排気ガスの空燃比がリーンのときには $\text{SO}_x$ を共に $\text{NO}_x$ も吸収するが $\text{SO}_x$ 吸収剤18に流入する排気ガス中の酸素濃度を低下させると吸収した $\text{NO}_x$ ばかりでなく吸収した $\text{SO}_x$ も放出する。

【0025】上述したように $\text{NO}_x$ 吸収剤19では $\text{SO}_x$ が吸収されると安定した硫酸塩 $\text{BaSO}_4$ が形成され、その結果 $\text{NO}_x$ 吸収剤19に流入する排気ガスの空燃比をリッチにしても $\text{SO}_x$ が $\text{NO}_x$ 吸収剤19から放出されなくなる。従って $\text{SO}_x$ 吸収剤18に流入する排気ガスの空燃比をリッチにしたときに $\text{SO}_x$ 吸収剤18から $\text{SO}_x$ が放出されるようにするためには吸収した $\text{SO}_x$ が硫酸イオン $\text{SO}_4^{2-}$ の形で吸収剤内に存在するよ

うにするか、或いは硫酸塩 $\text{BaSO}_4$ が生成されたとしても硫酸塩 $\text{BaSO}_4$ が安定しない状態で吸収剤内に存在するようにすることが必要となる。これを可能とする $\text{SO}_x$ 吸収剤18としてはアルミナからなる担体上に鉄Fe、マンガ Mn、ニッケルNi、錫Snのような遷移金属およびリチウムLiから選ばれた少くとも一つを担持した吸収剤を用いることができる。この場合、アルミナからなる担体上にリチウムLiを担持させた吸収剤が最も好ましいことが判明している。

【0026】この $\text{SO}_x$ 吸収剤18では $\text{SO}_x$ 吸収剤18に流入する排気ガスの空燃比がリーンのときに排気ガス中に含まれる $\text{SO}_2$ が吸収剤の表面で酸化されつつ硫酸イオン $\text{SO}_4^{2-}$ の形で吸収剤内に吸収され、次いで吸収剤内に拡散される。この場合、 $\text{SO}_x$ 吸収剤18の担体上に白金Ptを担持させておくと $\text{SO}_2$ が $\text{SO}_4^{2-}$ の形で白金Pt上にくっつきやすくなり、斯くして $\text{SO}_2$ は硫酸イオン $\text{SO}_4^{2-}$ の形で吸収剤内に吸収されやすくなる。従って $\text{SO}_2$ の吸収を促進するためには $\text{SO}_x$ 吸収剤18の担体上に白金Ptを担持させることが好ましい。上述したように $\text{SO}_x$ 吸収剤18に流入する排気ガスの空燃比がリーンになると $\text{SO}_x$ が $\text{SO}_x$ 吸収剤18に吸収され、従って $\text{SO}_x$ 吸収剤18の下流に設けられた $\text{NO}_x$ 吸収剤19には $\text{NO}_x$ のみが吸収されることになる。

【0027】一方、前述したように $\text{SO}_x$ 吸収剤18に吸収された $\text{SO}_x$ は硫酸イオン $\text{SO}_4^{2-}$ の形で吸収剤内に拡散しているか、或いは不安定な状態で硫酸塩 $\text{BaSO}_4$ となっている。従って $\text{SO}_x$ 吸収剤18に流入する排気ガスの空燃比がリッチ又は理論空燃比になると $\text{SO}_x$ 吸収剤18に吸収されている $\text{SO}_x$ が $\text{SO}_x$ 吸収剤18から放出されることになる。このとき同時に $\text{NO}_x$ 吸収剤19から $\text{NO}_x$ が放出される。なお、 $\text{SO}_x$ 吸収剤18から放出された $\text{SO}_x$ は $\text{NO}_x$ 吸収剤19内を通過するがこのとき $\text{NO}_x$ 吸収剤19に流入する排気ガスはリッチ又は理論空燃比となっているので $\text{SO}_x$ が $\text{NO}_x$ 吸収剤19に吸収される危険性はない。

【0028】ところで $\text{SO}_x$ 吸収剤18からの $\text{SO}_x$ の放出作用および $\text{NO}_x$ 吸収剤19からの $\text{NO}_x$ の放出作用は一定量の $\text{NO}_x$ が $\text{NO}_x$ 吸収剤19に吸収されたとき、例えば $\text{NO}_x$ 吸収剤19の吸収能力の50% $\text{NO}_x$ を吸収したときに行われる。 $\text{NO}_x$ 吸収剤19に吸収される $\text{NO}_x$ の量は機関から排出される排気ガスの量と排気ガス中の $\text{NO}_x$ 濃度に比例しており、この場合排気ガス量は吸入空気量に比例し、排気ガス中の $\text{NO}_x$ 濃度は機関負荷に比例するので $\text{NO}_x$ 吸収剤19に吸収される $\text{NO}_x$ 量は正確には吸入空気量と機関負荷に比例することになる。従って $\text{NO}_x$ 吸収剤19に吸収されている $\text{NO}_x$ の量は吸入空気量と機関負荷の積の累積値から推定することができるが本発明による実施例では単純化して機関回転数の累積値から $\text{NO}_x$ 吸収剤19に吸収されて

いるNO<sub>x</sub>量を推定するようにしている。

【0029】次に図7および図8を参照して本発明によるNO<sub>x</sub>吸収剤19の吸放出制御の一実施例について説明する。図7は一定時間毎に実行される割込みルーチンを示している。図7を参照するとまず初めにステップ100において基本燃料噴射時間TPに対する補正係数Kが1.0よりも小さいか否か、即ちリーン混合気が燃焼せしめられているか否かが判別される。K<1.0のとき、即ちリーン混合気が燃焼せしめられているときにはステップ101に進んで現在の機関回転数NEにΣNEを加算した結果がΣNEとされる。従ってこのΣNEは機関回転数NEの累積値を示している。次いでステップ102では累積回転数ΣNEが一定値SNEよりも大きいか否かが判別される。この一定値SNEはNO<sub>x</sub>吸収剤19にそのNO<sub>x</sub>吸収能力の例えば50%のNO<sub>x</sub>量が吸収されていると推定される累積回転数を示している。ΣNE≤SNEのときには処理サイクルを完了し、ΣNE>SNEのとき、即ちNO<sub>x</sub>吸収剤19にそのNO<sub>x</sub>吸収能力の50%のNO<sub>x</sub>量が吸収されていると推定されたときにはステップ103に進んでNO<sub>x</sub>放出フラグがセットされる。NO<sub>x</sub>放出フラグがセットされると後述するように機関シリンダ内に供給される混合気がリッチにせしめられる。

【0030】次いでステップ104ではカウント値Cが1だけインクリメントされる。次いでステップ105ではカウント値Cが一定値C<sub>0</sub>よりも大きくなったか否か、即ち例えば5秒間経過したか否かが判別される。C≤C<sub>0</sub>のときには処理ルーチンを完了し、C>C<sub>0</sub>になるとステップ106に進んでNO<sub>x</sub>放出フラグがリセットされる。NO<sub>x</sub>放出フラグがリセットされると後述するように機関シリンダ内に供給される混合気がリッチからリーンに切換えられ、斯くして機関シリンダ内に供給される混合気は5秒間リッチにされることになる。次いでステップ107において累積回転数ΣNEおよびカウント値Cが零とされる。

【0031】一方、ステップ100においてK≥1.0と判断されたとき、即ち機関シリンダ内に供給されている混合気の空燃比が理論空燃比又はリッチのときにはステップ108に進んでK≥1.0の状態が一定時間、例えば10秒間継続したか否かが判別される。K≥1.0の状態が一定時間継続しなかったときには処理サイクルを完了し、K≥1.0の状態が一定時間継続したときにはステップ109に進んで累積回転数ΣNEが零とされる。

【0032】即ち、機関シリンダ内に供給される混合気が理論空燃比又はリッチとされている時間が10秒程度継続すればSO<sub>x</sub>吸収剤18に吸収されている大部分のSO<sub>x</sub>が放出すると共にNO<sub>x</sub>吸収剤19に吸収されている大部分のNO<sub>x</sub>は放出したものと考えられ、従ってこの場合にはステップ109において累積回転数ΣNE

が零とされる。

【0033】図8は燃料噴射時間TAUの算出ルーチンを示しており、このルーチンは繰返し実行される。図8を参照するとまず初めにステップ200において図2に示すマップから基本燃料噴射時間TPが算出される。次いでステップ201ではリーン混合気の燃焼を行うべき運転状態であるか否かが判別される。リーン混合気の燃焼を行うべき運転状態でないとき、即ち暖機運転時、又は加速運転時又は全負荷運転時のときにはステップ202に進んで補正係数Kが算出される。機関暖機運転時にはこの補正係数Kは機関冷却水温の関数であり、K≥1.0の範囲で機関冷却水温が高くなるほど小さくなる。また、加速運転時には補正係数Kは1.0とされ、全負荷運転時には補正係数Kは1.0よりも大きな値とされる。次いでステップ203では補正係数KがK<sub>t</sub>とされ、次いでステップ204において燃料噴射時間TAU(=TP・K<sub>t</sub>)が算出される。このときには機関シリンダ内に供給される混合気が理論空燃比又はリッチとされる。

【0034】一方、ステップ201においてリーン混合気の燃焼を行うべき運転状態であると判別されたときにはステップ205に進んでNO<sub>x</sub>放出フラグがセットされているか否かが判別される。NO<sub>x</sub>放出フラグがセットされていないときにはステップ206に進んで補正係数Kが例えば0.6とされ、次いでステップ207において補正係数KがK<sub>t</sub>とされた後にステップ204に進む。従ってこのときには機関シリンダ内にリーン混合気が供給される。一方、ステップ205においてNO<sub>x</sub>放出フラグがセットされたと判断されたときにはステップ208に進んで予め定められた値KKがK<sub>t</sub>とされ、次いでステップ204に進む。この値KKは機関シリンダ内に供給される混合気の空燃比が12.0から13.5程度となる1.1から1.2程度の値である。従ってこのときには機関シリンダ内にリッチ混合気が供給され、それによってSO<sub>x</sub>吸収剤18に吸収されているSO<sub>x</sub>が放出されると共にNO<sub>x</sub>吸収剤19に吸収されているNO<sub>x</sub>が放出されることになる。なお、NO<sub>x</sub>放出時に混合気を理論空燃比にする場合にはKKの値は1.0とされる。

【0035】図9に別の実施例を示す。この実施例において図1に示す実施例と同一の構成要素は同一の符号で示す。図9に示されるようにこの実施例では排気マニホールド16がSO<sub>x</sub>吸収剤40を内蔵したケーシング41入口部に連結され、ケーシング40出口部は排気管42を介してNO<sub>x</sub>吸収剤43を内蔵したケーシング44の入口部に連結される。この実施例においても燃焼室3内においてリーン混合気が燃焼せしめられているときにはSO<sub>x</sub>吸収剤40にSO<sub>x</sub>が吸収されると共にNO<sub>x</sub>吸収剤43にNO<sub>x</sub>が吸収される。一方、燃焼室3内に供給される混合気がリッチ又は理論空燃比にされるとSO

、吸収剤40からSO<sub>x</sub>が放出され、NO<sub>x</sub>吸収剤43からNO<sub>x</sub>が放出される。

【0036】図10は本発明をディーゼル機関に適用した場合を示している。なお、図10において図1と同様な構成要素は同一の符号で示す。ディーゼル機関では通常あらゆる運転状態において空気過剰率が1.0以上、即ち燃焼室3内の混合気の平均空燃比がリーン状態で燃焼せしめられる。従ってこのとき排出されるSO<sub>x</sub>はSO<sub>x</sub>吸収剤18に吸収され、このとき排出されるNO<sub>x</sub>はNO<sub>x</sub>吸収剤19に吸収される。一方、SO<sub>x</sub>吸収剤18からSO<sub>x</sub>を放出すると共にNO<sub>x</sub>吸収剤19からNO<sub>x</sub>を放出すべきときにはSO<sub>x</sub>吸収剤18およびNO<sub>x</sub>吸収剤19への流入排気ガスの空燃比がリッチにされる。この場合、図10に示す実施例では燃焼室3内の混合気の平均空燃比はリーンにしておいてSO<sub>x</sub>吸収剤18上流の機関排気通路内に炭化水素を供給することによりSO<sub>x</sub>吸収剤18およびNO<sub>x</sub>吸収剤19への流入排気ガスの空燃比がリッチにされる。

【0037】図10を参照するとこの実施例ではアクセルペダル50の踏み込み量に比例した出力電圧を発生する負荷センサ51が設けられ、この負荷センサ51の出力電圧はAD変換器52を介して入力ポート35に入力される。また、この実施例では排気管17内に還元剤供給弁60が配置され、この還元剤供給弁60は供給ポンプ61を介して還元剤タンク62に連結される。電子制御ユニット30の出力ポート36は夫々駆動回路38を介して還元剤供給弁60および供給ポンプ61に接続される。還元剤タンク62内にはガソリン、イソオクタン、ヘキサン、ヘプタン、軽油、灯油のような炭化水素、或いは液体の状態状態で保存しうるブタン、プロパンのような炭化水素が充填されている。

【0038】この実施例では通常燃焼室3内の混合気は空気過剰のもとで、即ち平均空燃比がリーンの状態で燃焼せしめられており、このとき機関から排出されたSO<sub>x</sub>がSO<sub>x</sub>吸収剤18に吸収されると共に機関から排出されたNO<sub>x</sub>がNO<sub>x</sub>吸収剤19に吸収される。SO<sub>x</sub>吸収剤18からSO<sub>x</sub>を放出すると共にNO<sub>x</sub>吸収剤19からNO<sub>x</sub>を放出すべきときには供給ポンプ61が駆動されると共に還元剤供給弁60が開弁せしめられ、それによって還元剤タンク62内に充填されている炭化水素が還元剤供給弁60から排気管17に一定時間、例えば5秒間から20秒間程度供給される。このときの炭化水素の供給量はSO<sub>x</sub>吸収剤18およびNO<sub>x</sub>吸収剤19に流入する流入排気ガスの空燃比がリッチとなるように定められており、従ってこのときにSO<sub>x</sub>吸収剤18

からSO<sub>x</sub>が放出され、NO<sub>x</sub>吸収剤19からNO<sub>x</sub>が放出されることになる。

【0039】図11はこのNO<sub>x</sub>放出処理を実行するためのルーチンを示しており、このルーチンは一定時間毎の割込みによって実行される。図11を参照するとまず初めにステップ300において現在の機関回転数NEにΣNEを加算した結果がΣNEとされる。従ってこのΣNEは機関回転数NEの累積値を示している。次いでステップ301では累積回転数ΣNEが一定値SNEよりも大きいか否かが判別される。この一定値SNEはNO<sub>x</sub>吸収剤19にそのNO<sub>x</sub>吸収能力の例えば50%のNO<sub>x</sub>量が吸収されていると推定される累積回転数を示している。ΣNE ≤ SNEのときには処理サイクルを完了し、ΣNE > SNEのとき、即ちNO<sub>x</sub>吸収剤19にそのNO<sub>x</sub>吸収能力の50%のNO<sub>x</sub>量が吸収されていると推定されたときにはステップ302に進んで供給ポンプ61が一定時間、例えば5秒間から20秒間程度駆動される。次いでステップ303では還元剤供給弁60が一定時間、例えば5秒間から20秒間程度開弁せしめられ、次いでステップ304において累積回転数ΣNEが零とされる。

【0040】

【発明の効果】NO<sub>x</sub>吸収剤を長時間使用してもNO<sub>x</sub>吸収剤の高いNO<sub>x</sub>吸収能力を維持することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】内燃機関の全体図である。

【図2】基本燃料噴射時間のマップを示す図である。

【図3】補正係数Kの変化を示す図である。

【図4】機関から排出される排気ガス中の未燃HC、COおよび酸素の濃度を概略的に示す線図である。

【図5】NO<sub>x</sub>の吸放出作用を説明するための図である。

【図6】NO<sub>x</sub>放出タイミングを示す図である。

【図7】割込みルーチンを示すフローチャートである。

【図8】燃料噴射時間TAUを算出するためのフローチャートである。

【図9】内燃機関の別の実施例を示す全体図である。

【図10】内燃機関の更に別の実施例を示す全体図である。

【図11】NO<sub>x</sub>放出処理を行うためのフローチャートである。

【符号の説明】

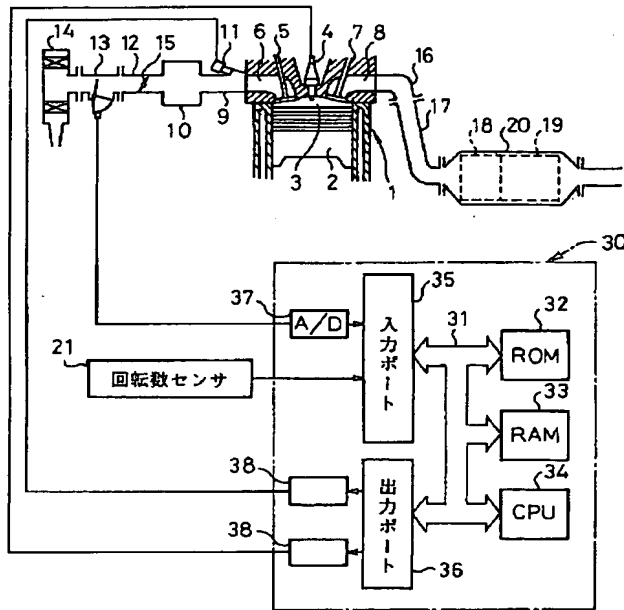
16…排気マニホールド

18、40…SO<sub>x</sub>吸収剤

19、43…NO<sub>x</sub>吸収剤

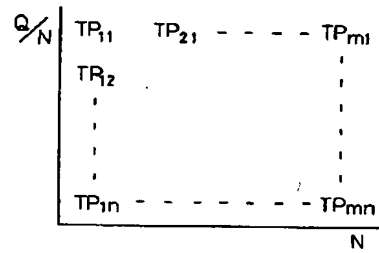


【図1】

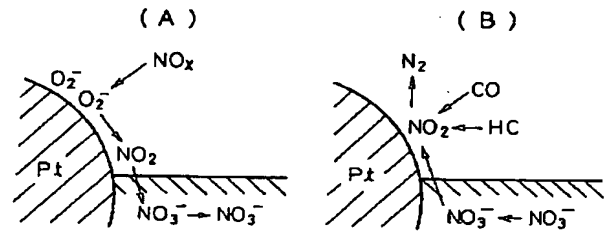


16…排気マニホールド  
18…SO<sub>x</sub> 吸収剤  
19…NO<sub>x</sub> 吸収剤

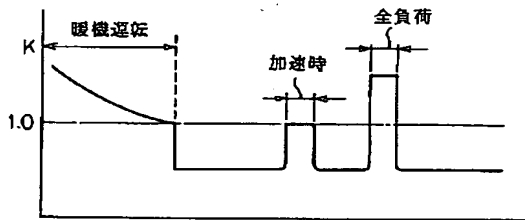
【図2】



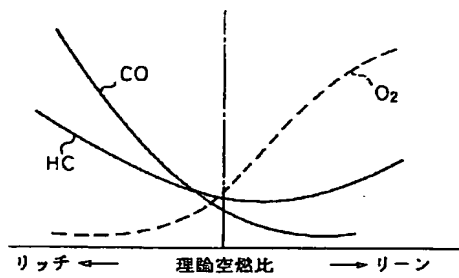
【図5】



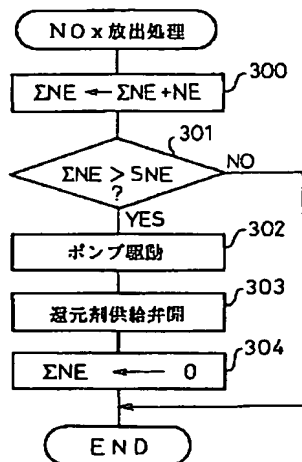
【図3】



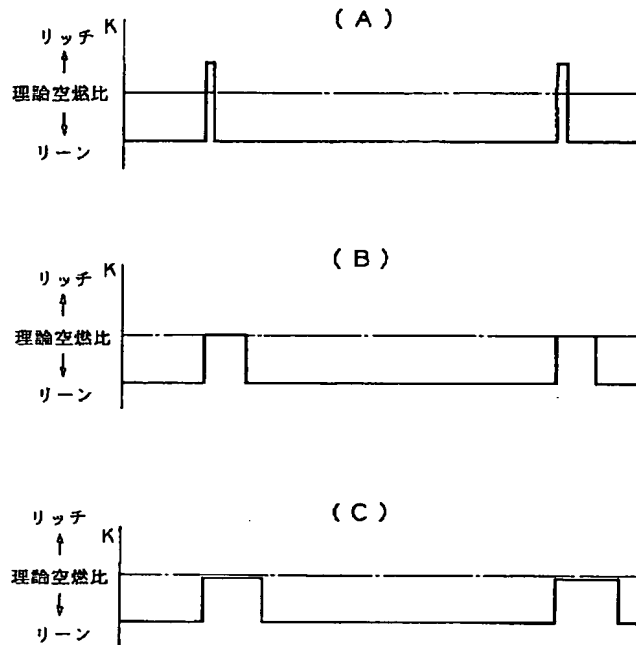
【図4】



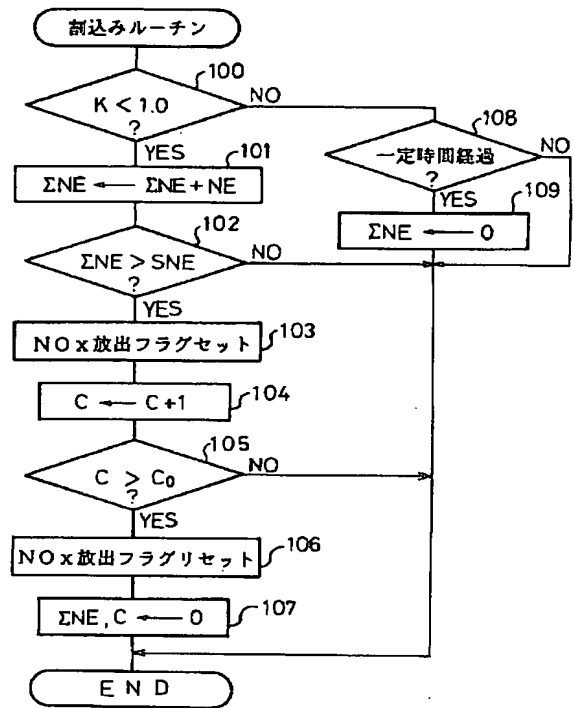
【図11】



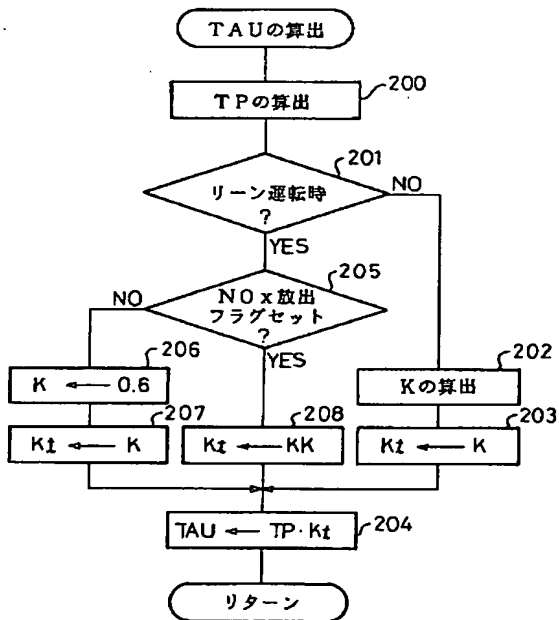
【図6】



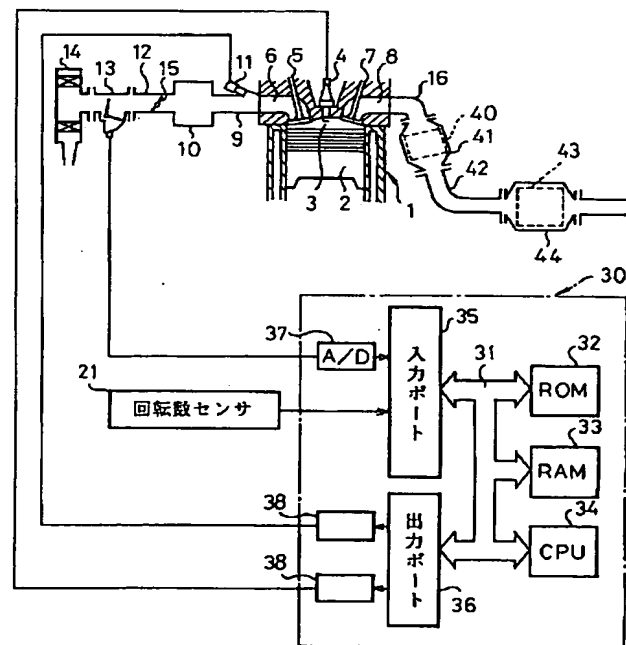
【図7】



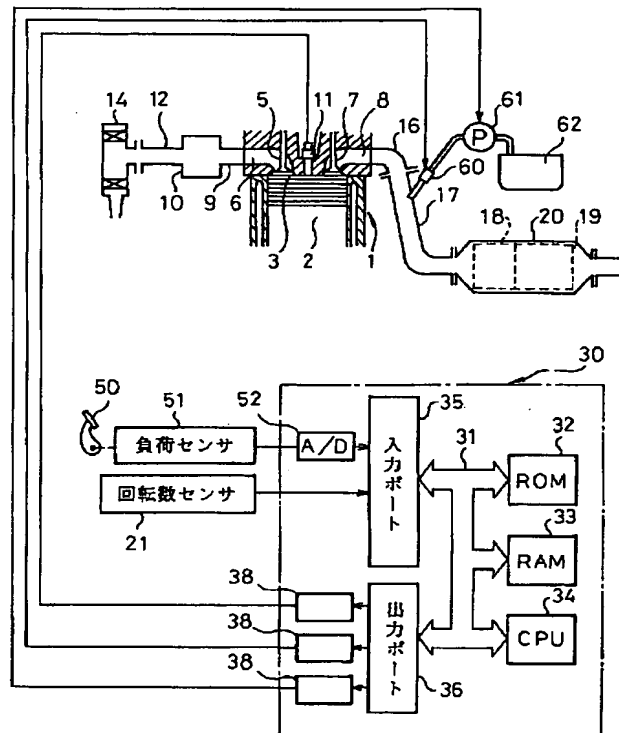
【図8】



【図9】



【図10】



フロントページの続き

(72)発明者 井口 哲  
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動  
車株式会社内

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-173652

(43)Date of publication of application : 21.06.1994

(51)Int.Cl.

F01N 3/08

F01N 3/10

F01N 3/24

(21)Application number : 04-324279

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 03.12.1992

(72)Inventor : TAKESHIMA SHINICHI

SETO SATOMI

TANAKA TOSHIAKI

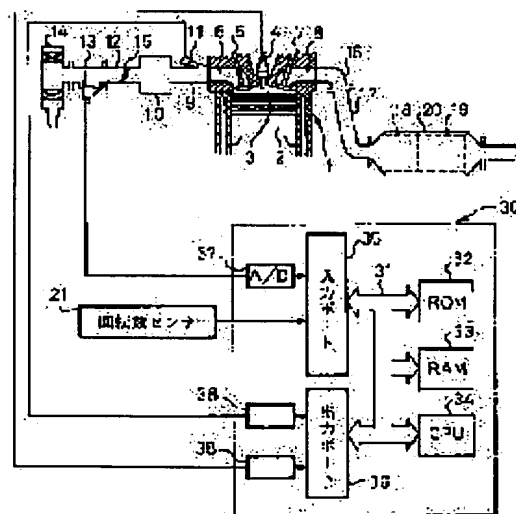
IGUCHI SATORU

## (54) EXHAUST EMISSION CONTROL DEVICE FOR INTERNAL COMBUSTION ENGINE

(57)Abstract:

PURPOSE: To prevent damage of NOx absorbent caused by sulfur by absorbing SOx in SOx absorbent and absorbing only NOx in NOx absorbent when lean air-fuel mixture is burnt, and releasing the SOx and the NOx respectively from the SOx absorbent and the NOx absorbent when oxygen concentration in exhaust gas is lowered.

CONSTITUTION: A casing 20 housing SOx absorbent 18 and NOx absorbent 19 is connected to an exhaust gas pipe 17. A spark plug 4 and a fuel injection valve 11 are controlled by an electronic control unit 30. The NOx absorbent 19 absorbs NOx when an air-fuel ratio of inflow exhaust gas is lean, and releases the absorbed NOx when oxygen concentration is lowered. The SOx absorbent 18 absorbs SOx when an air-fuel ratio of the exhaust gas is lean, and protects the NOx absorbent arranged downstream from the SOx, and releases the SOx when the oxygen concentration is lowered. When the air-fuel ratio of the exhaust gas becomes rich, The SOx and the NOx are released respectively from the SOx absorbent 18 and the NOx absorbent 19. In this way, the NOx absorbent can be protected from sulfur.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.06.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2605559

[Date of registration] 13.02.1997

[Number of appeal against examiner's decision of

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] It is NOx when the air-fuel ratio of the flowing exhaust gas is Lean. NOx absorbed when it absorbs and the oxygen density in the flowing exhaust gas was reduced NOx to emit While arranging an absorbent in an engine flueway It is SOx when the air-fuel ratio of the flowing exhaust gas is Lean. It absorbs. SOx absorbed when the oxygen density in the flowing exhaust gas was reduced SOx to emit It is NOx about an absorbent. It arranges in the engine flueway of the absorbent upstream. Lean -- SOx in the exhaust gas discharged in an engine flueway when gaseous mixture is made to burn SOx while absorbing to an absorbent -- NOx in exhaust gas NOx It absorbs to an absorbent. SOx An absorbent and NOx It is SOx when the oxygen density in the exhaust gas which flows into an absorbent is made to fall. An absorbent to SOx It is NOx while emitting. An absorbent to NOx An internal combustion engine's exhaust emission control device to emit.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to an internal combustion engine's exhaust emission control device.

[0002]

[Description of the Prior Art] Lean -- the time of the air-fuel ratio of inflow exhaust gas being Lean in the internal combustion engine made to make gaseous mixture burn -- NOx It absorbs. NOx absorbed when the oxygen density in inflow exhaust gas fell NOx to emit An absorbent is arranged in an engine flueway. Lean -- NOx generated when gaseous mixture is made to burn NOx It absorbs with an absorbent. NOx NOx of an absorbent It is NOx before absorptance is saturated. The air-fuel ratio of the inflow exhaust gas to an absorbent is temporarily made rich, and it is NOx. An absorbent to NOx NOx emitted while making it emit The internal combustion engine made to return is already proposed by these people.

[0003] However, since sulfur is contained in the fuel and an engine's lubricating oil, in exhaust gas, it is SOx. It is contained, therefore is this SOx with this internal combustion engine. NOx NOx It is absorbed by the absorbent. However, this SOx NOx It is NOx even if it makes the air-fuel ratio of the inflow exhaust gas to an absorbent into Rich. It is not emitted from an absorbent, therefore is NOx. SOx in an absorbent An amount will increase gradually. however, NOx SOx in an absorbent if an amount increases -- NOx NOx which an absorbent may absorb an amount -- gradually -- falling -- just -- being alike -- NOx an absorbent -- NOx It will become impossible to almost absorb. Then, NOx SOx which forms sulfur capture equipment in the engine flueway of the absorbent upstream, and is contained in exhaust gas by this sulfur capture equipment The internal combustion engine made to capture is already proposed by these people (refer to Japanese Patent Application No. No. 208090 [ four to ]). SOx discharged by the engine in this internal combustion engine Since it is captured by sulfur capture equipment, it is NOx. In an absorbent, it is NOx. It will be absorbed.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, SOx captured by sulfur capture equipment in this internal combustion engine It continues being captured in sulfur capture equipment, without being emitted from sulfur capture equipment, even if it makes into Rich the air-fuel ratio of the exhaust gas which flows into sulfur capture equipment. Therefore, SOx by sulfur capture equipment The amount of capture increases gradually and is SOx of sulfur capture equipment. It is SOx if capture capacity is saturated. It is SOx in order to bypass sulfur capture equipment. NOx It is absorbed by the absorbent and is NOx. The problem of accumulating gradually into an absorbent arises.

[0005]

[Means for Solving the Problem] It is NOx when the air-fuel ratio of the flowing exhaust gas is Lean, in order to solve the above-mentioned trouble according to this invention. It absorbs. NOx absorbed when the oxygen density in the flowing exhaust gas was reduced NOx to emit While arranging an absorbent in an engine flueway It is SOx when the air-fuel ratio of the flowing exhaust gas is Lean. It absorbs. SOx absorbed when the oxygen density in the flowing exhaust gas was reduced SOx to emit It is NOx about an absorbent. It arranges in the engine flueway of the absorbent upstream. Lean -- SOx in the exhaust gas discharged in an engine flueway when gaseous mixture is made to burn SOx while absorbing to an absorbent -- NOx in exhaust gas NOx It absorbs to an absorbent. SOx An absorbent and NOx It is SOx when the oxygen density in the exhaust gas which flows into an absorbent is made to fall. An absorbent to SOx It is NOx while emitting. An absorbent to NOx He is trying to emit.

[0006]

[Function] Lean -- the time of gaseous mixture being made to burn -- SOx in exhaust gas SOx since it is absorbed by the absorbent -- SOx NOx arranged on the lower stream of a river of an absorbent an absorbent -- NOx It is absorbed. On the other hand, it is SOx. An absorbent and NOx It is SOx if the oxygen density in the exhaust gas which flows into an absorbent is made to fall. An absorbent to SOx It is emitted and is NOx. An absorbent to NOx It is emitted.

[0007]

[Example] Drawing 1 shows the case where this invention is applied to a gasoline engine. if drawing 1 is referred to -- 1 -- an engine body and 2 -- a piston and 3 -- in an inlet valve and 6, a suction port and 7 show an exhaust valve and, as for a combustion chamber and 4, 8 shows [ an ignition plug and 5 ] an exhaust air port, respectively. A suction port 6 is connected with a surge tank 10 through the corresponding branch pipe 9, and the fuel injection valve 11 which injects a fuel towards the inside of a suction port 6, respectively is attached in each branch pipe 9. A surge tank 10 is connected with an air cleaner 14 through an air intake duct 12 and an air flow meter 13, and a throttle valve 15 is arranged in an air intake duct 12. On the other hand, the exhaust air port 8 minds an exhaust manifold 16 and an exhaust pipe 17, and is SOx. An absorbent 18 and NOx It connects with the casing 20 which built in the absorbent 19. SOx An absorbent 18 is NOx. At the example which it is arranged for the upstream of an absorbent 19 and is shown in drawing 1 , it is SOx. An absorbent 18 and NOx The absorbent 19 is formed in one using one monolith type support which consists of aluminas.

[0008] An electronic control unit 30 consists of a digital computer, and ROM (read-only memory)32, RAM (random access memory)33, CPU (microprocessor)34, the input port 35, and the output port 36 which were mutually connected by the bidirectional bus 31 are provided. An air flow meter 13 generates the output voltage proportional to an inhalation air content, and this output voltage is inputted into input port 35 through A-D converter 37. Moreover, the rotational frequency sensor 21 which generates the output pulse showing an engine rotational frequency is connected to input port 35. On the other hand, an output port 36 is connected to an ignition plug 4 and a fuel injection valve 11 through the corresponding drive circuit 38, respectively.

[0009] In the internal combustion engine which shows drawing 1 , fuel injection duration TAU is computed for example, based on a degree type.

$TAU = TP - K$  -- TP shows basic fuel injection duration here, and K shows the correction factor. The basic fuel injection duration TP shows fuel injection duration required to make into theoretical air fuel ratio the air-fuel ratio of the gaseous mixture supplied in an engine cylinder. This basic fuel injection duration TP is beforehand found by experiment, and is beforehand memorized in ROM32 in the form of a map as shown in drawing 2 as a function of engine load Q/N (inhalation air content Q / engine rotational frequency N) and the engine rotational frequency N. If a correction factor K is a multiplier for controlling the air-fuel ratio of the gaseous mixture supplied in an engine cylinder and it is  $K = 1.0$ , the gaseous mixture supplied in an engine cylinder will serve as theoretical air fuel ratio. On the other hand, if the air-fuel ratio of the gaseous mixture supplied in an engine cylinder will become larger than theoretical air fuel ratio if set to  $K < 1.0$ , namely, it becomes Lean and it is set to  $K > 1.0$ , the air-fuel ratio of the gaseous mixture supplied in an engine cylinder will become smaller than theoretical air fuel ratio, namely, will become rich.

[0010] This correction factor K is controlled according to an engine's operational status, and drawing 3 shows one example of control of this correction factor K. In the example shown in drawing 3 , a correction factor K is made to fall gradually during a warm-up as engine cooling water temperature becomes high, and if warming up is completed, the air-fuel ratio of the gaseous mixture by which a correction factor K is supplied to constant value smaller than 1.0, i.e., the inside of an engine cylinder, will be maintained by Lean. Subsequently, the air-fuel ratio of the gaseous mixture which a correction factor K will be set to 1.0, namely, will be supplied in an engine cylinder if acceleration operation is performed is made into theoretical air fuel ratio, and if full load running is performed, the air-fuel ratio of the gaseous mixture which a correction factor K is made larger than 1.0, namely, is supplied in an engine cylinder will be made rich. in the example shown to drawing 3 that drawing 3 shows, at the time of a warm-up, if the time of acceleration operation and full load running is removed, the air-fuel ratio of the gaseous mixture supplied in an engine cylinder will be maintained to the fixed Lean air-fuel ratio -- having -- \*\*\*\* -- therefore, most engine operating range -- setting -- Lean -- gaseous mixture is made to burn

[0011] Drawing 4 shows roughly the concentration of the typical component in the exhaust gas discharged from a combustion chamber 3. before it happens [ in the exhaust gas discharged from a combustion chamber 3 so that drawing 4 may show ] -- oxygen O2 in the exhaust gas which the concentration of HC and CO increases, so that the air-fuel ratio of the gaseous mixture supplied in a combustion chamber 3 becomes rich,

and is discharged from a combustion chamber 3 Concentration increases, so that the air-fuel ratio of the gaseous mixture supplied in a combustion chamber 3 becomes Lean.

[0012] NO<sub>x</sub> held in casing 20 An absorbent 19 makes an alumina support and at least one chosen from Potassium K, Sodium Na, alkali metal like Caesium Cs, Barium Ba, an alkaline earth like Calcium calcium, Lanthanum La, and rare earth like Yttrium Y and noble metals like Platinum Pt are supported on this support. In addition, this NO<sub>x</sub> It is desirable to add Lithium Li to an absorbent 19. An engine inhalation-of-air path and NO<sub>x</sub> It is NO<sub>x</sub> about the ratio of the air supplied in the flueway of the absorbent 19 upstream, and a fuel (hydrocarbon). It is this NO<sub>x</sub> if the air-fuel ratio of the inflow exhaust gas to an absorbent 19 is called. An absorbent 19 is NO<sub>x</sub> when the air-fuel ratio of inflow exhaust gas is Lean. NO<sub>x</sub> which was absorbed, and was absorbed when the oxygen density in inflow exhaust gas fell NO<sub>x</sub> to emit An absorption/emission action is performed. In addition, NO<sub>x</sub> When a fuel (hydrocarbon) or air is not supplied in the flueway of the absorbent 19 upstream, the air-fuel ratio of inflow exhaust gas is in agreement with the air-fuel ratio of the gaseous mixture supplied in a combustion chamber 3. therefore -- in this case -- NO<sub>x</sub> the time of the air-fuel ratio of the gaseous mixture by which an absorbent 19 is supplied in a combustion chamber 3 being Lean -- NO<sub>x</sub> the gaseous mixture which absorbs and is supplied in a combustion chamber 3 -- NO<sub>x</sub> absorbed when the inner oxygen density fell It will emit.

[0013] Above-mentioned NO<sub>x</sub> It will be this NO<sub>x</sub> if an absorbent 19 is arranged in an engine flueway. An absorbent 19 is actually NO<sub>x</sub>. Although an absorption/emission action is performed, there is also a part which is not clear about the detailed mechanism of this absorption/emission action. However, it is thought that this absorption/emission action is performed by the mechanism as shown in drawing 5 . Next, it becomes the same mechanism even if it uses other noble metals, alkali metal, an alkaline earth, and rare earth, although this mechanism is explained taking the case of the case where Platinum Pt and Barium Ba are made to support, on support.

[0014] That is, as the oxygen density in inflow exhaust gas will increase sharply if inflow exhaust gas becomes Lean considerably, and shown in drawing 5 (A), it is these oxygen O<sub>2</sub>. O<sub>2</sub> - It adheres to the front face of Platinum Pt in a form. On the other hand, NO in inflow exhaust gas is O<sub>2</sub> on the front face of Platinum Pt. - It reacts and is NO<sub>2</sub>. It becomes (2 NO+O<sub>2</sub> ->2NO<sub>2</sub>). Subsequently, generated NO<sub>2</sub> A part is nitrate ion NO<sub>3</sub>, as shown in drawing 5 (A), being absorbed in an absorbent and combining with the barium oxide BaO oxidizing on Platinum Pt. - It is spread in an absorbent in a form. Thus, NO<sub>x</sub> NO<sub>x</sub> It is absorbed in an absorbent 19.

[0015] As long as the oxygen density in inflow exhaust gas is high, it is NO<sub>2</sub> in the front face of Platinum Pt. It is generated and is NO<sub>x</sub> of an absorbent. It is NO<sub>2</sub> unless absorptance is saturated. It is absorbed in an absorbent and is nitrate ion NO<sub>3</sub>. - It is generated. On the other hand, the oxygen density in inflow exhaust gas falls, and it is NO<sub>2</sub>. When the amount of generation falls, a reaction goes to hard flow (NO<sub>3</sub>-->NO<sub>2</sub>), and it is the nitrate ion NO<sub>3</sub> in an absorbent thus. - NO<sub>2</sub> It is emitted from an absorbent in a form. That is, it is NO<sub>x</sub> if the oxygen density in inflow exhaust gas falls. An absorbent 18 to NO<sub>x</sub> It will be emitted. It will be NO<sub>x</sub> even if the air-fuel ratio of inflow exhaust gas will be Lean, if the oxygen density in inflow exhaust gas will fall if the degree of Lean of inflow exhaust gas becomes low as shown in drawing 4 , therefore the degree of Lean of inflow exhaust gas is made low. An absorbent 19 to NO<sub>x</sub> It will be emitted.

[0016] abundant from an engine, as shown in drawing 4 , when gaseous mixture supplied in a combustion chamber 3 at this time is made rich on the other hand and the air-fuel ratio of inflow exhaust gas becomes rich -- before it happens -- HC and CO discharge -- having -- these -- before it happens -- HC and CO -- oxygen O<sub>2</sub>- on Platinum Pt It is made to react and oxidize. if the air-fuel ratio of inflow exhaust gas becomes rich, in order [ moreover, ] for the oxygen density in inflow exhaust gas to fall to the degree of pole -- an absorbent to NO<sub>2</sub> it emits -- having -- this NO<sub>2</sub> before it happens, as shown in drawing 5 (B) -- you react with HC and CO and it is made to return Thus, it is NO<sub>2</sub> on the front face of Platinum Pt. When it stops existing, it is NO<sub>2</sub> from an absorbent to the degree from a degree. It is emitted. Therefore, if the air-fuel ratio of inflow exhaust gas is made rich, it is NO<sub>x</sub> to the inside of a short time. An absorbent 19 to NO<sub>x</sub> It will be emitted.

[0017] that is, the air-fuel ratio of inflow exhaust gas is made rich -- not rich -- introduction -- before it happens -- HC and CO -- O<sub>2</sub>- on Platinum Pt you react immediately and make it oxidize -- having -- subsequently -- O<sub>2</sub>- on Platinum Pt still before it happens, even if consumed -- if HC and CO remain -- this - - before it happens -- NO<sub>x</sub> emitted by HC and CO from the absorbent And NO<sub>x</sub> discharged by the engine It is made to return. Therefore, if the air-fuel ratio of inflow exhaust gas is made rich, it will be NO<sub>x</sub> to the inside of a short time. NO<sub>x</sub> absorbed by the absorbent 19 It is emitted and, moreover, is this emitted NO<sub>x</sub>. Since it is returned, it is NO<sub>x</sub> in atmospheric air. Being discharged can be prevented. Moreover, NO<sub>x</sub> An



absorbent 19 is NO<sub>x</sub> even if it makes the air-fuel ratio of inflow exhaust gas into theoretical air fuel ratio, since it has the function of a reduction catalyst. NO<sub>x</sub> emitted from the absorbent 19 It is made to return. However, when the air-fuel ratio of inflow exhaust gas is made into theoretical air fuel ratio, it is the NO<sub>x</sub> absorbent 19 to NO<sub>x</sub>. Since deer emission is not carried out gradually, it is NO<sub>x</sub>. All NO<sub>x</sub> absorbed by the absorbent 19 Time amount long a little to making it emit is required.

[0018] By the way, it will be NO<sub>x</sub> even if the air-fuel ratio of inflow exhaust gas will be Lean, if the degree of Lean of the air-fuel ratio of inflow exhaust gas is made low as mentioned above. An absorbent 19 to NO<sub>x</sub> It is emitted. Therefore, NO<sub>x</sub> An absorbent 19 to NO<sub>x</sub> What is necessary is just to make the oxygen density in inflow exhaust gas fall to making it emit. However, NO<sub>x</sub> An absorbent 19 to NO<sub>x</sub> It is NO<sub>x</sub> that the air-fuel ratio of inflow exhaust gas is Lean even if emitted. It sets to an absorbent 19 and is NO<sub>x</sub>. It is not returned, therefore is NO<sub>x</sub> in this case. The catalyst which may return NO<sub>x</sub> is prepared in the lower stream of a river of an absorbent 19, or it is NO<sub>x</sub>. It is necessary to supply a reducing agent to the lower stream of a river of an absorbent 19. Of course, it is NO<sub>x</sub> in this way. It sets on the lower stream of a river of an absorbent 19, and is NO<sub>x</sub>. Returning is NO<sub>x</sub> more nearly rather than it, although it is possible. It sets to an absorbent 19 and is NO<sub>x</sub>. To return is more desirable. Therefore, at the example by this invention, it is NO<sub>x</sub>. An absorbent 19 to NO<sub>x</sub> When it should emit, the air-fuel ratio of inflow exhaust gas is made into theoretical air fuel ratio or Rich, and it is NO<sub>x</sub> by it. NO<sub>x</sub> emitted from the absorbent 19 NO<sub>x</sub> He is trying to return in an absorbent 19.

[0019] although gaseous mixture supplied in a combustion chamber 3 is made rich in the example by this invention at the time of a warm-up and full load running as shown in drawing 3 , and gaseous mixture is made into theoretical air fuel ratio at the time of acceleration operation -- the operating range of other most - - Lean -- gaseous mixture is made to burn in a combustion chamber 3 in this case -- the example which the air-fuel ratio of the gaseous mixture made to burn in a combustion chamber 3 is about 18.0 or more, and is shown in drawing 1 -- an air-fuel ratio -- about 20 to 24 Lean -- gaseous mixture is made to burn It will be NO<sub>x</sub> even if the three way component catalyst has reducibility under the Lean air-fuel ratio, if an air-fuel ratio becomes 18.0 or more. In order to be fully unable to return, therefore to return NO<sub>x</sub> under such a Lean air-fuel ratio, a three way component catalyst cannot be used. Moreover, it is NO<sub>x</sub> even if an air-fuel ratio is 18.0 or more. Although there is a Cu-zeolite catalyst as a catalyst which may return, since thermal resistance is missing, as for this Cu-zeolite catalyst, it is not desirable as a practical question to use this Cu-zeolite catalyst. Therefore, after all, when an air-fuel ratio is 18.0 or more, it is NO<sub>x</sub>. NO<sub>x</sub> currently used in this invention for purifying There will be no path besides using an absorbent 19.

[0020] By the way, since it is supposed at the time of full load running that the gaseous mixture supplied in a combustion chamber 3 is rich as mentioned above in the example by this invention, and gaseous mixture is made into theoretical air fuel ratio at the time of acceleration operation, it is NO<sub>x</sub> at the time of full load running and acceleration operation. An absorbent 19 to NO<sub>x</sub> It will be emitted. however -- if the frequency where such full load running or acceleration operation is performed is low -- the time of full load running and acceleration operation -- NO<sub>x</sub> An absorbent 19 to NO<sub>x</sub> \*\*\*\*\* it is emitted -- Lean -- while gaseous mixture is made to burn -- NO<sub>x</sub> NO<sub>x</sub> by the absorbent 19 absorptance -- being saturated -- thus -- NO<sub>x</sub> an absorbent 19 -- NO<sub>x</sub> It will become impossible to absorb. therefore -- the example by this invention -- Lean -- when gaseous mixture is made to continue and burn, as are shown in drawing 6 (A), and the air-fuel ratio of inflow exhaust gas is periodically made rich or it is shown in drawing 6 (B), the air-fuel ratio of inflow exhaust gas is periodically made into theoretical air fuel ratio. In addition, although you may make it reduce Lean's degree periodically as shown in drawing 6 (C) in this case, it is NO<sub>x</sub> in this case. It sets to an absorbent 19 and is NO<sub>x</sub>. It is NO<sub>x</sub> as it mentioned above, since it was not returned. It sets on the lower stream of a river of an absorbent 19, and is NO<sub>x</sub>. It must be made to return.

[0021] if it sees about the case where the air-fuel ratio of inflow exhaust gas is periodically made rich as shown in drawing 6 (A) -- Lean -- time amount t1 to which combustion of gaseous mixture is carried out Time amount t2 to compare and by which the air-fuel ratio of inflow exhaust gas is made rich very -- short paddle. time amount t2 by which the air-fuel ratio of inflow exhaust gas being made rich, speaking concretely, although it is less than about 10 seconds -- receiving -- Lean -- time amount t1 to which combustion of gaseous mixture is carried out It becomes time amount 1 hours or more from for about ten minutes. That is, it is t2 when it says and changes. t1 It becomes the die length of 50 times or more. This is the same even when shown in drawing 6 (B) and (C).

[0022] By the way, in exhaust gas, it is SO<sub>x</sub>. It is contained and is NO<sub>x</sub>. In an absorbent 19, it is not only NO<sub>x</sub> but SO<sub>x</sub>. It is absorbed. This NO<sub>x</sub> SO<sub>x</sub> to an absorbent 19 An absorption mechanism is NO<sub>x</sub>. It is thought that it is the same as an absorption mechanism. Namely, NO<sub>x</sub> If it explains taking the case of the

case where Platinum Pt and Barium Ba are made to support, on support like the time of explaining an absorption mechanism As mentioned above, when the air-fuel ratio of inflow exhaust gas is Lean, it is oxygen O<sub>2</sub>. O<sub>2</sub> - It has adhered to the front face of Platinum Pt in the form, and is SO<sub>2</sub> in inflow exhaust gas. It is O<sub>2</sub> in the front face of Platinum Pt. - It reacts and is SO<sub>3</sub>. It becomes. Subsequently, generated SO<sub>3</sub> A part is sulfate ion SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, being absorbed in an absorbent and combining with the barium oxide BaO oxidizing further on Platinum Pt. - Sulfate BaSO<sub>4</sub> which was spread in the absorbent in the form and stabilized It generates.

[0023] However, this sulfate BaSO<sub>4</sub> Even if it is stable, and decomposes and makes the air-fuel ratio of \*\*\*\*\* and inflow exhaust gas into Rich, it is a sulfate BaSO<sub>4</sub>. It remains as it is, without being decomposed. Therefore, NO<sub>x</sub> It is a sulfate BaSO<sub>4</sub> as time amount passes in an absorbent 19. It is NO<sub>x</sub> as it will increase and time amount passes thus. NO<sub>x</sub> which an absorbent 19 may absorb An amount will fall.

[0024] So, at this invention, it is NO<sub>x</sub>. It is SO<sub>x</sub> to an absorbent 19. It is SO<sub>x</sub>, when the air-fuel ratio of the flowing exhaust gas is Lean so that it may not flow. SO<sub>x</sub> absorbed when it absorbs and the oxygen density in the flowing exhaust gas was reduced SO<sub>x</sub> to emit It is NO<sub>x</sub> about an absorbent 18. It arranges for the upstream of an absorbent 19. this SO<sub>x</sub> an absorbent 18 -- SO<sub>x</sub> the time of the air-fuel ratio of the exhaust gas which flows into an absorbent 18 being Lean -- SO<sub>x</sub> both -- NO<sub>x</sub> NO<sub>x</sub> absorbed when the oxygen density in the exhaust gas which flows into the SO<sub>x</sub> absorbent 18 was reduced, although absorbed not only - - absorbed SO<sub>x</sub> It emits.

[0025] It is NO<sub>x</sub> as mentioned above. With an absorbent 19, it is SO<sub>x</sub>. Sulfate BaSO<sub>4</sub> stabilized when absorbed It is formed and, as a result, is NO<sub>x</sub>. It is SO<sub>x</sub> even if it makes into Rich the air-fuel ratio of the exhaust gas which flows into an absorbent 19. NO<sub>x</sub> It is no longer emitted from an absorbent 19. Therefore, it is SO<sub>x</sub> when the air-fuel ratio of the exhaust gas which flows into the SO<sub>x</sub> absorbent 18 is made rich. An absorbent 18 to SO<sub>x</sub> SO<sub>x</sub> absorbed in order to make it emitted Sulfate ion SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> - It is made to exist in an absorbent in a form, or is a sulfate BaSO<sub>4</sub>. Even if generated, it is a sulfate BaSO<sub>4</sub>. It is necessary to make it exist in an absorbent in the condition of not being stabilized. SO<sub>x</sub> which makes this possible The absorbent which supported at least one chosen from the transition metals and Lithium Li like Iron Fe, Manganese Mn, Nickel nickel, and Tin Sn on the support which consists of an alumina as an absorbent 18 can be used. In this case, it has become clear that the absorbent which made Lithium Li support on the support which consists of an alumina is the most desirable.

[0026] This SO<sub>x</sub> With an absorbent 18, it is SO<sub>x</sub>. SO<sub>2</sub> contained in exhaust gas when the air-fuel ratio of the exhaust gas which flows into an absorbent 18 is Lean It is sulfate ion SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, oxidizing on the surface of an absorbent. - In a form, it is absorbed in an absorbent and, subsequently to in an absorbent, is spread. In this case, SO<sub>x</sub> It is SO<sub>2</sub> when Platinum Pt is made to support on the support of an absorbent 18. It becomes easy to adhere on Platinum Pt in the form of SO<sub>3</sub>2-, and is SO<sub>2</sub> thus. It is absorbed in an absorbent in the form of sulfate ion SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, and comes to translate. Therefore, SO<sub>2</sub> It is SO<sub>x</sub> in order to promote absorption. It is desirable to make Platinum Pt support on the support of an absorbent 18. It is SO<sub>x</sub> as mentioned above. It is SO<sub>x</sub> if the air-fuel ratio of the exhaust gas which flows into an absorbent 18 becomes Lean. SO<sub>x</sub> It is absorbed by the absorbent 18, therefore is SO<sub>x</sub>. In the NO<sub>x</sub> absorbent 19 formed in the lower stream of a river of an absorbent 18, it is NO<sub>x</sub>. It will be absorbed.

[0027] On the other hand, it is SO<sub>x</sub> as mentioned above. SO<sub>x</sub> absorbed by the absorbent 18 Sulfate ion SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> - It is spread in an absorbent in the form, or has become a sulfate BaSO<sub>4</sub> in the unstable condition. Therefore, SO<sub>x</sub> It is SO<sub>x</sub> if the air-fuel ratio of the exhaust gas which flows into an absorbent 18 turns into rich or theoretical air fuel ratio. SO<sub>x</sub> absorbed by the absorbent 18 SO<sub>x</sub> It will be emitted from an absorbent 18. At this time, it is NO<sub>x</sub> to coincidence. An absorbent 19 to NO<sub>x</sub> It is emitted. In addition, SO<sub>x</sub> SO<sub>x</sub> emitted from the absorbent 18 NO<sub>x</sub> Although it passes through the inside of an absorbent 19, it is NO<sub>x</sub> at this time. Since it is rich or theoretical air fuel ratio, the exhaust gas which flows into an absorbent 19 is SO<sub>x</sub>. NO<sub>x</sub> There is no danger of being absorbed by the absorbent 19.

[0028] By the way, SO<sub>x</sub> SO<sub>x</sub> from an absorbent 18 An emission operation and NO<sub>x</sub> NO<sub>x</sub> from an absorbent 19 An emission operation is NO<sub>x</sub> of a constant rate. NO<sub>x</sub> NO<sub>x</sub> when absorbed by the absorbent 19 50% NO<sub>x</sub> of the absorptance of an absorbent 19 It is carried out when it absorbs. NO<sub>x</sub> NO<sub>x</sub> absorbed by the absorbent 19 An amount is the amount of the exhaust gas discharged by the engine, and NO<sub>x</sub> in exhaust gas. It is proportional to concentration, the amount of exhaust gas is proportional to an inhalation air content in this case, and it is NO<sub>x</sub> in exhaust gas. Since it is proportional to an engine load, concentration is NO<sub>x</sub>. NO<sub>x</sub> absorbed by the absorbent 19 An amount will be proportional to an inhalation air content and an engine load correctly. Therefore, NO<sub>x</sub> NO<sub>x</sub> absorbed by the absorbent 19 Although it can presume from an inhalation air content and the accumulation value of the product of an engine load, it is simplified in the example by

this invention, and an amount is NOx from the accumulation value of an engine rotational frequency. NOx absorbed by the absorbent 19 He is trying to presume an amount.

[0029] Next, NOx according to this invention with reference to drawing 7 and drawing 8 One example of absorption/emission control of an absorbent 19 is explained. Drawing 7 shows the interruption routine performed for every fixed time amount. whether the correction factor [ as opposed to / in / it is not rich and / the introduction step 100 / the basic fuel injection duration TP ] K which refers to drawing 7 is smaller than 1.0, and Lean -- it is distinguished whether gaseous mixture is made to burn. the time of  $K < 1.0$ , i.e., Lean, - the result to which gaseous mixture progressed to step 101 at the time of \*\*\*\*\* , and added sigmaNE to the current engine rotational frequency NE is set to sigmaNE. Therefore, this sigmaNE shows the accumulation value of the engine rotational frequency NE. Subsequently, at step 102, it is distinguished whether accumulation rotational frequency sigmaNE is larger than constant value SNE. This constant value SNE is NOx. It is that NOx absorptance, for example, 50% of NOx, to an absorbent 19. The accumulation rotational frequency presumed that the amount is absorbed is shown. A processing cycle is completed at the time of  $\text{sigmaNE} \leq \text{SNE}$ , and it is at the time of  $\text{sigmaNE} > \text{SNE}$ , i.e., NOx. It is the NOx to an absorbent 19. 50% of NOx of absorptance When it is presumed that the amount is absorbed, it progresses to step 103 and is NOx. An emission flag is set. NOx It is richly cheated out of the gaseous mixture supplied in an engine cylinder so that it may mention later, if an emission flag is set.

[0030] Subsequently, at step 104, the increment of counted value C is carried out only for 1. Subsequently, at step 105, counted value C is constant value C0. It is distinguished [ whether it became large and ] whether it passed, for example for 5 seconds.  $C \leq C0$  Sometimes a manipulation routine is completed and it is  $C < C0$ . If it becomes, it progresses to step 106 and is NOx. An emission flag is reset. NOx Since the gaseous mixture supplied in an engine cylinder is rich so that it may mention later, if an emission flag is reset, it will be switched to Lean, and gaseous mixture thus supplied in an engine cylinder will be made rich for 5 seconds. Subsequently, let accumulation rotational frequency sigmaNE and counted value C be zero in step 107.

[0031] Fixed time amount [ the air-fuel ratio of the gaseous mixture currently supplied in the engine cylinder progresses to step 108, and / the condition of  $K \geq 1.0$  ] on the other hand, for example, theoretical air fuel ratio or when [ when judged as  $K \geq 1.0$  in step 100, namely, ] rich, it is distinguished whether it continued for 10 seconds. When the condition of  $K \geq 1.0$  does not carry out fixed time amount continuation, a processing cycle is completed, and when the condition of  $K \geq 1.0$  carries out fixed time amount continuation, it progresses to step 109 and let accumulation rotational frequency sigmaNE be zero.

[0032] That is, for theoretical air fuel ratio or the time amount made rich, the gaseous mixture supplied in an engine cylinder will be SOx if it continues about 10 seconds. SOx of most which is absorbed by the absorbent 18 It is NOx while emitting. NOx of most which is absorbed by the absorbent 19 It is thought that it emitted, therefore let accumulation rotational frequency sigmaNE be zero in step 109 in this case.

[0033] Drawing 8 shows the calculation routine of fuel injection duration TAU, and this routine is performed repeatedly. The basic fuel injection duration TP is computed from the map which refers to drawing 8 rich and shown in drawing 2 in step 200 first. subsequently -- step 201 -- Lean -- it is distinguished whether it is the operational status which should burn gaseous mixture. Lean -- when it is not the operational status which should burn gaseous mixture, a correction factor K is computed by progressing to step 202 at the time at the time of a warm-up, acceleration operation, or full load running. At the time of an engine warm-up, this correction factor K is a function of engine cooling water temperature, and becomes so small that engine cooling water temperature becomes high in  $K \geq 1.0$ . Moreover, a correction factor K is set to 1.0 at the time of acceleration operation, and let a correction factor K be a bigger value than 1.0 at the time of full load running. Subsequently, at step 203, a correction factor K is set to Kt and, subsequently fuel injection duration TAU ( $=\text{TP}-\text{Kt}$ ) is computed in step 204. At this time, gaseous mixture supplied in an engine cylinder is made into theoretical air fuel ratio or Rich.

[0034] on the other hand -- step 201 -- setting -- Lean -- the time of it being distinguished that it is the operational status which should burn gaseous mixture -- step 205 -- progressing -- NOx It is distinguished whether the emission flag is set. NOx When the emission flag is not set, after progressing to step 206, setting a correction factor K to 0.6 and setting a correction factor K to Kt in step 207 subsequently, it progresses to step 204. therefore -- this time -- the inside of an engine cylinder -- Lean -- gaseous mixture is supplied. On the other hand, it sets to step 205 and is NOx. When it is judged that the emission flag was set, KK a value which progressed to step 208 and was defined beforehand is set to Kt, and subsequently to step 204, it progresses. KK this value is about 1.1 to 1.2 from which the air-fuel ratio of the gaseous mixture supplied in an engine cylinder becomes 12.0 to about 13.5 value. therefore, rich [ in an engine cylinder ] at

this time -- gaseous mixture supplies -- having -- it -- SOx SOx absorbed by the absorbent 18 while being emitted -- NOx NOx absorbed by the absorbent 19 It will be emitted. In addition, NOx The value of KK is set to 1.0 when making gaseous mixture into theoretical air fuel ratio at the time of emission.

[0035] Another example is shown in drawing 9 . The same sign shows the same component as the example shown in drawing 1 in this example. As shown in drawing 9 , at this example, an exhaust manifold 16 is SOx. It connects with the casing 41 inlet-port section which built in the absorbent 40, the casing 40 outlet section minds an exhaust pipe 42, and it is NOx. It connects with the inlet-port section of the casing 44 which built in the absorbent 43. this example -- also setting -- the inside of a combustion chamber 3 -- setting -- Lean -- the time of gaseous mixture being made to burn -- SOx an absorbent 40 -- SOx while being absorbed -- NOx an absorbent 43 -- NOx It is absorbed. On the other hand, it is SOx if gaseous mixture supplied in a combustion chamber 3 is made into rich or theoretical air fuel ratio. An absorbent 40 to SOx It is emitted and is NOx. An absorbent 43 to NOx It is emitted.

[0036] Drawing 10 shows the case where this invention is applied to a Diesel engine. In addition, in drawing 10 , the same sign shows the same component as drawing 1 . An excess air factor is made to usually burn in the state of Lean in all operational status in the average air-fuel ratio of the gaseous mixture in 1.0 or more [ 3 ], i.e., a combustion chamber, in a Diesel engine. Therefore, SOx discharged at this time SOx NOx which is absorbed by the absorbent 18 and discharged at this time NOx It is absorbed by the absorbent 19. On the other hand, it is SOx. It is NOx while emitting SOx from an absorbent 18. An absorbent 19 to NOx It is SOx when it should emit. An absorbent 18 and NOx The air-fuel ratio of the inflow exhaust gas to an absorbent 19 is made rich. In this case, at the example shown in drawing 10 , it is made Lean and the average air-fuel ratio of the gaseous mixture in a combustion chamber 3 is SOx. It is SOx by supplying a hydrocarbon in the engine flueway of the absorbent 18 upstream. An absorbent 18 and NOx The air-fuel ratio of the inflow exhaust gas to an absorbent 19 is made rich.

[0037] If drawing 10 is referred to, in this example, the load sensor 51 which generates the output voltage proportional to the amount of treading in of an accelerator pedal 50 will be formed, and the output voltage of this load sensor 51 will be inputted into input port 35 through A-D converter 52. Moreover, in this example, the reducing-agent supply valve 60 is arranged in an exhaust pipe 17, and this reducing-agent supply valve 60 is connected with the reducing-agent tank 62 through a feed pump 61. The output port 36 of an electronic control unit 30 is connected to the reducing-agent supply valve 60 and a feed pump 61 through the drive circuit 38, respectively. It fills up with a hydrocarbon like a gasoline, an isooctane, a hexane, a heptane, gas oil, and kerosene or the butane which can be saved in the state of a liquid, and a hydrocarbon like a propane in the reducing-agent tank 62.

[0038] At this example, the gaseous mixture in a combustion chamber 3 is usually SOx from which it was a basis with superfluous air, namely, the average air-fuel ratio was made to burn in the state of Lean, and was discharged by the engine at this time. SOx NOx discharged by the engine while being absorbed by the absorbent 18 NOx It is absorbed by the absorbent 19. SOx An absorbent 18 to SOx It is NOx while emitting. An absorbent 19 to NOx When it should emit, while a feed pump 61 drives, the reducing-agent supply valve 60 is made to open, and grade supply of the hydrocarbon with which it is filled up in the reducing-agent tank 62 is carried out for 20 seconds from between fixed time amount, for example, 5 seconds, from the reducing-agent supply valve 60 at an exhaust pipe 17. The amount of supply of the hydrocarbon at this time is SOx. An absorbent 18 and NOx It is determined that the air-fuel ratio of the inflow exhaust gas which flows into an absorbent 19 becomes rich, therefore it is SOx at this time. An absorbent 18 to SOx It is emitted and is NOx. An absorbent 19 to NOx It will be emitted.

[0039] Drawing 11 is this NOx. The routine for performing emission processing is shown and this routine is performed by the interruption for every fixed time amount. The result which refers to drawing 11 of having not been rich and having added sigmaNE to the present engine rotational frequency NE in step 300 first is set to sigmaNE. Therefore, this sigmaNE shows the accumulation value of the engine rotational frequency NE. Subsequently, at step 301, it is distinguished whether accumulation rotational frequency sigmaNE is larger than constant value SNE. This constant value SNE is NOx. It is that NOx to an absorbent 19. Absorptance, for example, 50% of NOx, The accumulation rotational frequency presumed that the amount is absorbed is shown. A processing cycle is completed at the time of sigmaNE<=SNE, and it is at the time of sigmaNE>SNE, i.e., NOx. It is the NOx to an absorbent 19. 50% of NOx of absorptance When it is presumed that the amount is absorbed, it progresses to step 302 and the grade drive of the feed pump 61 is carried out for 20 seconds from between fixed time amount, for example, 5 seconds. Subsequently, at step 303, the reducing-agent supply valve 60 carries out grade valve opening for 20 seconds from between fixed time amount, for example, 5 seconds, and, subsequently let accumulation rotational frequency sigmaNE be

zero in step 304.

[0040]

[Effect of the Invention] NO<sub>x</sub> It is NO<sub>x</sub> even if it uses an absorbent for a long time. High NO<sub>x</sub> of an absorbent Absorptance is maintainable.

---

[Translation done.]

**JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

[Drawing 1]

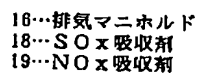
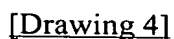
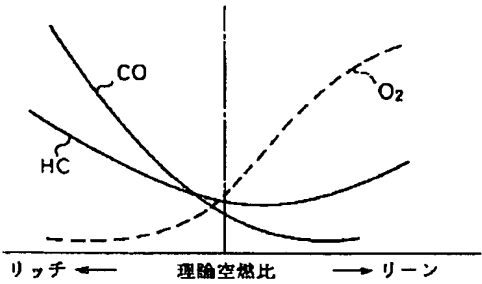
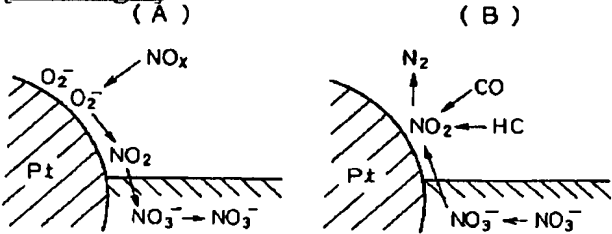


Figure 1 shows a schematic diagram of a 2D array of transistors. The vertical axis is labeled  $Q/N$  and the horizontal axis is labeled  $N$ . The array consists of rows of transistors labeled  $TP_{11}$ ,  $TP_{21}$ , ...,  $TP_{m1}$  in the first row, and  $TP_{1n}$ , ...,  $TP_{mn}$  in the  $n$ th row. Vertical dashed lines connect the transistors in each column, and horizontal dashed lines connect the transistors in each row.

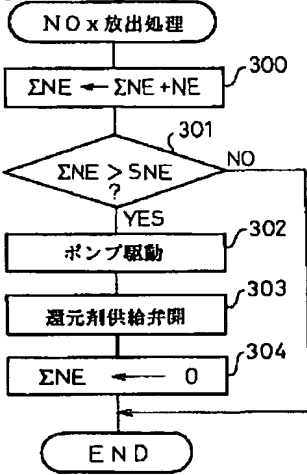




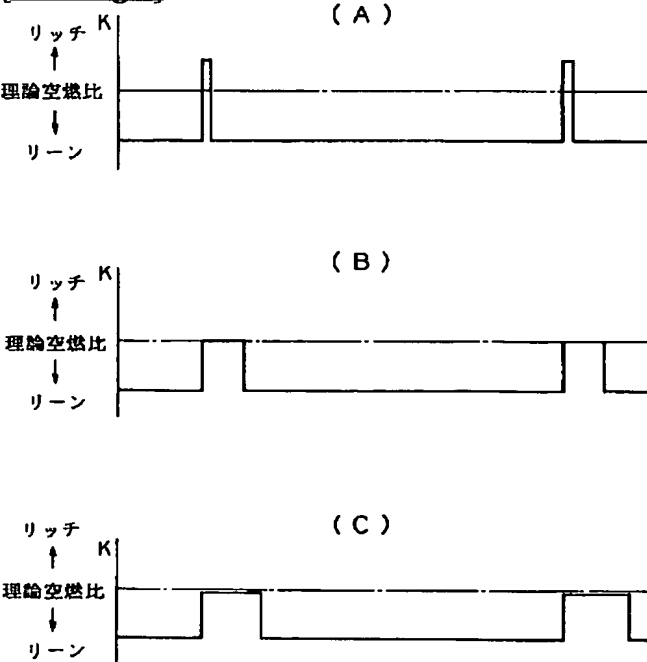
[Drawing 5]



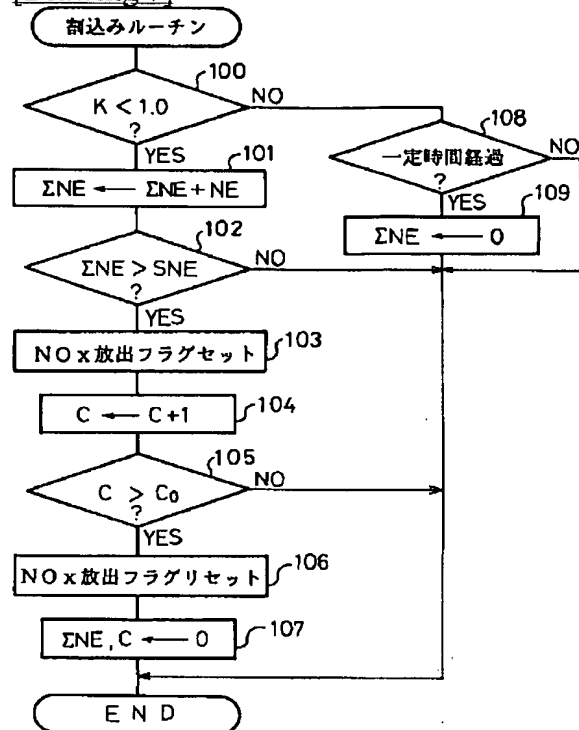
[Drawing 11]



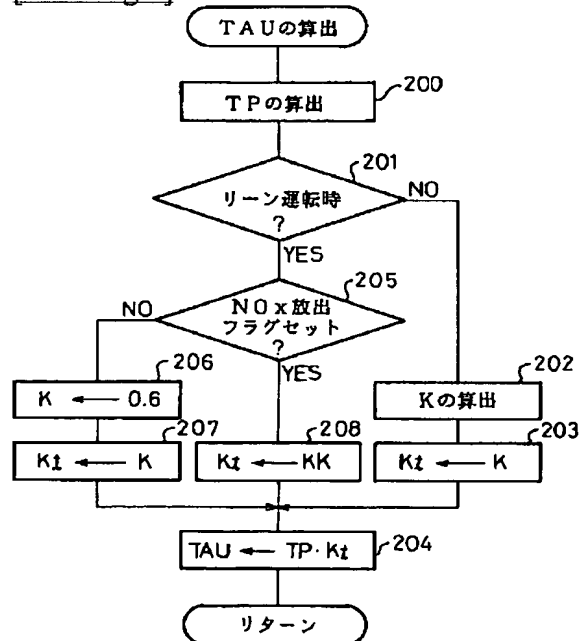
[Drawing 6]



[Drawing 7]

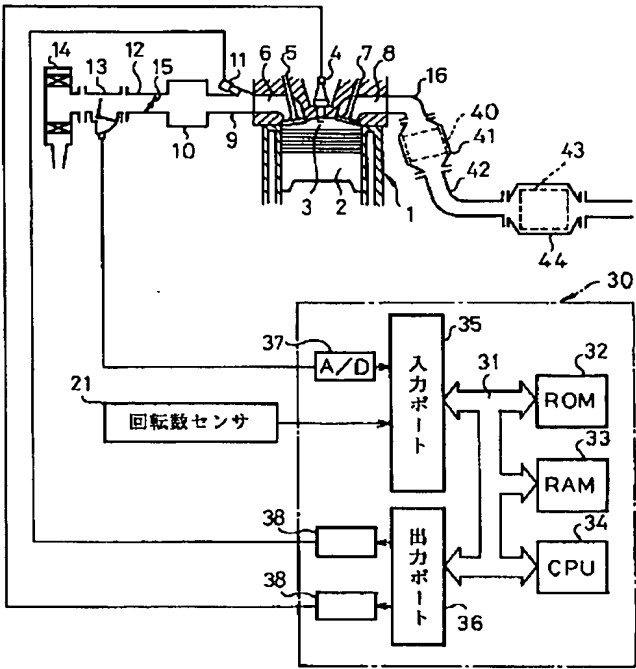


[Drawing 8]

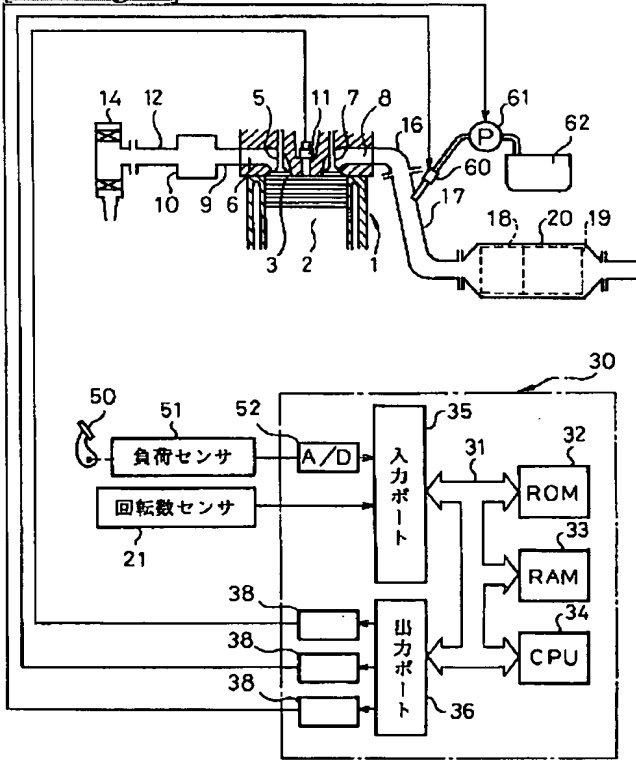


[Drawing 9]





[Drawing 10]



[Translation done.]